ÜBER DAS DRACHENBLUT.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

im November 1938 vorgelegt von
Wiltrud Klingel aus Solln

Berichterstatter: Geheimrat Prof. Dr. H. Wieland.
Tag der mündlichen Prüfung:
1. 12. 38.

Meine lieben Eltern

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Diese Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität München und Marburg auf Anregung von Herrn Dozent Dr. G. Hesse angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. Hesse für die viele Mühe herzlichst danken, die er sich mit meiner Arbeit gab.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. Heinrich Wieland, meinem hochverehrten Lehrer, danke ich für das große Interesse, das er jederzeit meinem Studium und meiner Arbeit entgegengebracht hat.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 5

Theoretischer Teil 7

Aufarbeitung des Drachenblutes 7

Aufarbeitung der Harzfraktion 7

Isolierung der Farbstoffe 8

Chemische Untersuchung am Drachenblut 11

Hauptfarbstoff 11

Nebenfarbstoff 13

Beiträge zur Konstitutionsaufklärung des Hauptfarbstoffs 13

Experimenteller Teil 22

Literatur 40

Einleitung

Schon bei den alten Ägyptern war das Drachenblut zu Färbereizwecken im Handel, spielte aber keine große Rolle. Plinius schreibt noch die unsinnige Geschichte, daß es aus einem Gemisch von Drachenblut und Elefantenblut stamme, aber Pleriplius erwähnt schon richtig, daß es aus Bäumen in Form von Tränen austrete. In den mittelalterlichen Aufzeichnungen wird es als Farbe und Arznei genannt. In der von Schreber herausgegebenen Math. med. (1772) werden dann zum erstenmal die drei verschiedenen Hauptsorten genannt: Pterocarpus draco, Calamus draco, Dracaena draco [1]). Im vorigen Jahrhundert finden wir einige Veröffentlichungen, in denen im Rahmen von Arbeiten über Harze von Drachenblut die Rede ist (Flückiger und Herberger, Pharm. Jour. and Transact. XIV, 361; Glenard und Boudault, Arch. Pharm. 1844, 39/324; Blumenau, Arch. Ph. 1865, 23/285; Wilbrandt und Beilstein, Arch. Ph. 1865, 123; Hlasewitz und Barth, Arch. Ph. 1866, 127; Mutschler, Ann. 176, 86; Johnston, Jour. pr. Ch. 26, 145 [1842]). Von Lojander erschien eine Monografie des Drachenbluts (Straßburg). Tschirch und Dieterich berichten über verschiedene Versuche mit Calamus draco (Arch. Ph. 1896, 401). In letzter Zeit wurden von Torald Sollmann eine „Geschichte des Drachenbluts" (Jour. amer. assoc. 1920, 14) und von Fränkel und David (Biochem. Z. 187, 401, 1927) eine Arbeit über Dracena veröffentlicht.

Drachenblut wurde eigentlich jedes rote Harz, das aus Bäumen austrat, genannt, und demnach kennen wir ganz verschiedene Sorten:

1. Das ostindische, hauptsächlich auf Sumatra gewonnene Drachenblut aus Calmus (oder Daemonorops) Draco Blume.
2. Das sokotrinische Drachenblut aus Dracaena Cinnabari.
3. Das canarische Drachenblut aus Dracaena Draco.
4. Das westindische oder amerikanische Drachenblut aus Pterocarpus Draco (Leguminosae).
5. Das mexikanische Drachenblut aus Croton Draco, das zu den Pterocarpusarten gehört.

Die Chemie der Dachenblutsorten.

1. Ostindisches Drachenblut ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff 80 % Chloralhydrat löslich, die pflanzlichen Rückstände betragen 18,5 %. Die Abbauversuche wurden immer mit dem unveränderten Drachenblut ausgeführt, das sowohl verschiedene Harzsubstanzen als auch verschiedene Farbstoffe enthält, so daß die entstandenen Produkte, meist aromatischer Natur, nicht auf den Bau der Harze oder Farbstoffe schließen können. Das „Dracoresen" $C_{26}H_{40}O_2$ und das „Dracoalban" $C_{20}H_{40}O_2$, die durch Herauslösen aus dem Roh-

drachenblut gewonnen wurden, kommen den hydroaromatischen Säuren, die wir gefunden haben, der Formel nach schon näher.[3])

2. Das sokotrinische Drachenblut ist in 80% Chloralhydrat, Äthyl-, Methyl- und Amylalkohol, Essigester, Aceton und Alkali löslich, in Chloroform, Benzol und Terpentinöl unlöslich. Die Kalischmelze und die Salpetersäureoxydation, die mit dem unveränderten Drachenblut ausgeführt wurden, ergaben aromatische Substanzen. Dobbie und Henderson stellten eine Formel $C_{18}H_{18}O_4$ auf.[1])

3. Das canarische Drachenblut ist, wie das sokotronische, in Alkohol, Äther, Aceton und Alkali löslich, in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl unlöslich. Fränkel und David (Bioch. Z. 187, 14) haben durch wiederholtes Ätherlösen und Petroläther fällen einen amorphen Farbstoff mit unverändertem Schmelzpunkt erhalten, dessen Zusammensetzung mit $C_{17}H_{18}O_4$ angegeben ist. Aus der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure wurden zwei kristallisierte Abbauprodukte erhalten, von der Formel $C_{12}H_{12}O_3$ (Schmelzpunkt: 120) und $C_5H_6O_5 \cdot H_2O$.[4])

4. Das amerikanische und mexikanische Drachenblut weicht sehr von den anderen ab. Es ist wasserlöslich, sauer reagierend, und es wurde bis jetzt nur 35 % Gerbstoff daraus gewonnen.[2])

Im Verlaufe unserer Arbeit erschienen zwei Veröffentlichungen über das sumatranische Drachenblut von H. Brockmann, eine (Ber. 69, 1950)[5]) gleichzeitig mit der von G. Hesse (Ann. 524, 14)[7]), die zweite (Ber. 70, 1732)[6]). Seine Angaben decken sich zum größten Teil mit unseren, nur gibt er zunächst eine bedeutend kleinere Summenformel an, kommt aber dann auf Grund von sehr vielen übereinstimmenden Analysen des Farbstoffs und seiner Verbindungen auf die Formel $C_{32}H_{24}O_5$, die aus unseren Analysen neben einer Formel $C_{31}H_{26}O_5$ auch in Frage kommt. Seine Ergebnisse werden im Lauf der Arbeit an den entsprechenden Stellen erwähnt. Die nähere Behandlung der Hydrierungsprodukte und des Oxims hatte er sich vorbehalten, weshalb wir weitere Untersuchungen unterließen. Er hat vom Hauptfarbstoff ein Pikrat, ein Chlorid und ein Perchlorat, wie wir hergestellt, dann ein Dibromid, ein - und -Hydro-Farbstoff und bei der Kalischmelze Benzoesäure und Acetophenon nachgewiesen. Die optische Aktivität des Hauptfarbstoffs bestimmte er zu D = -35 °, des -Hydrodrachenbluts zu D = + 74 °.

Seine -Hydroverbindung ergab zwei aktive Wasserstoffe bei der Zerewittinoffbestimmung, beim Hauptfarbstoff verlief diese sowie die Methoxylbestimmung negativ.

Auch von G. Hesse lagen schon einige Versuche über die Löslichkeit, Fällbarkeit mit Petroläther und Oxoniumsalzbildung des Drachenbluts vor.

Theoretischer Teil

Die Aufgabe dieser Arbeit war es, aus dem sumatranischen Drachenblut (Daemonorops Draco) die wichtigsten Harzkörper und Farbstoffe zu isolieren und einen Beitrag zur Konstitutionsaufklärung zu liefern.

Das aus den haselnußgroßen Fruchtständen von Calamus Draco austretende blutrote Harz wird entweder in Form dieser „Tränen" (in lacrimis) in den Handel gebracht oder das Harz wird aus den Früchten mit heißem Wasser oder Wasserdampf herausgeschmolzen und in Stangen oder Klumpen gepreßt. (In baculis oder in lumps.) Wir verwendeten zunächst einen solchen Klumpen, den wir pulverisierten, später Drachenblut in Pulverform von Merck.

Aufarbeitung des Drachenbluts.

Das Drachenblut läßt sich nach Vorversuchen von G. Hesse am Heißextraktor mit Äther extrahieren. Dabei gehen 65 % Farbstoff und Harz in Lösung, die blutrot gefärbt ist, und beim Eindünsten des Lösungsmittels bleibt ein harziger, roter Rückstand. Da sich das Harz gleich außen an der Hülse abscheidet, wird das Extrahieren sehr erschwert, so daß wir später das gepulverte Material einfach mit Äther ausgekocht haben. Die Lösung in Benzol, wie sie Brockmann in seiner Aufarbeitung anwendet, gibt auch 65 % Ausbeute. Der Rückstand aber gibt an Essegester oder Methanol noch 15 % Farbstoff und Harz ab, so daß die Gesamtausbeute dann 80—82 % beträgt. 18—20 % sind pflanzliche Rückstände und Sand. Wir verwendeten zum Nachextrahieren Essigester, da sich aus der heiß filtrierten Lösung ein rotes, kristallines Produkt abschied, das an einer Säule von Aluminiumoxyd aus Chloroform absorbiert, verschiedenfarbige Zonen zeigte.

Zur Trennung der Farbstoffe von den Harzen erwies sich, wie schon Fränkel und David [4]) am canarischen Drachenblut festgestellt hatten, die Fällung mit niedrig siedendem Petroläther günstig, dabei fallen die Farbstoffe als dunkelrotes Harz aus. Die Fällung muß bei einer 70%igen Ätherlösung mit der doppelten Menge Petroläther ausgeführt werden, da bei einem Überschuß von Äther zuviel Farbstoff in der Petroläther-Ätherlösung bleibt, bei einem Überschuß an Petroläther zuviel Harz mitgefällt wird.

Aufarbeitung der Harzfraktion.

Aus der Petroläther-Ätherlösung bleibt nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum ein gelbliches bis rötliches Harz zurück, das sich in Petroläther nicht vollständig, in Äther aber ganz löst.

Durch Ausschütteln der Ätherlösung mit 2n-Soda und Ansäuern mit CO_2 erhält man die sauren Bestandteile als „hellgelbe Säurefraktion" (60 % des Harzes). Die neutralen Harzkörper wurden nicht weiter untersucht. Die Säurefraktion gab deutliche Liebermann-Reaktion, was auf das Vorhandensein von Harzsäuren der Abietinsäuregruppe schließen ließ. Es gelang uns nach einem Verfahren von Steele [8]), reine Abietinsäure in großer Menge zu isolieren.

Wir haben die rohe Masse zur Umlagerung isomerer Harzsäuren mit Eisessig gekocht und konnten dann aus dem Rückstand leicht kristallisierte Harzsäure abscheiden. Nach dreimaligem Umkristallisieren war der Schmelzpunkt 155—163 und die Analyse stimmte auf die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ der Abientinsäure. Der Mischschmelzpunkt mit Abientinsäure aus Fichtenharz (Schmelzpunkt 157—164 °) lag bei 155—164 °. Für reine Abientinsäure gibt Steele den Schmelzpunkt 161—165 ° (korr.) und $(\alpha)D = -80$ an. Die Identität der umgelagerten Säure mit Abientinsäure ist demnach vollkommen sicher. Indessen ist die Abientinsäure sicher nicht die unveränderte Säure des Drachenbluts, jedenfalls nicht die einzige. Das folgt schon daraus, daß sich die „Säurefraktion" vor dem Kochen mit Eisessig viel schwerer und nur zum Teil kristallisieren ließ. Die mehrfach umkristallisierte Säure, die in prächtigen, büschelweise angeordneten Blättchen erhalten wurde, hatte den gleichen Schmelzpunkt wie Abientinsäure (155—162 °). Die Mischschmelzpunkte mit der umgelagerten Säure und mit Abientinsäure zeigten keine deutliche Depression, und auch die Bruttoformel ist die gleiche. Die spezifische Drehung betrug aber bei zwei Darstellungen übereinstimmend nur die Hälfte des Abientinsäurewertes ($[\alpha]D = -40{,}5$ und $-42{,}3$).

Isolierung der Farbstoffe.

Die Farbstoffreaktion ist ein dunkelrotes, in Amylalkohol, Methanol, Benzol, Chloroform lösliches Harz, die etwa 7 % des Rohdrachenbluts ausmacht. Versuche hatten folgendes ergeben:

1. Durch Ausschütteln der amylalkoholischen Lösung mit Sodalösung können saure Bestandteile entfernt werden, die die Sodalösung braunrot färben und mit 2n-Salzsäure als braunrote, pulvrige Substanz gefällt werden können. Diese wurden aber nicht weiter untersucht.

2. Durch Ausschütteln mit 2n HCl wird zwar von der Salzsäure wenig aufgenommen, aber die Farbe der Amylalkohollösung schlägt nach Braungelb um und bei darauffolgendem Schütteln mit Sodalösung tritt die rote Farbe unverändert wieder auf. Wir haben es also mit basischen Farbstoffen zu tun, da die Verwandlung mit Säure reversibel ist und wohl auf Salzbildung beruht.

3. Mit Äther läßt sich aus dieser mit Salzsäure ausgeschüttelten Amylalkohollösung das Hydrochlorid fällen und auf diese Weise anreichern. Es ist ein gelbbraunes Pulver, das man unter großen Verlusten aus Alkohol oder Methanol umkristallisieren kann.

Nach diesen Ergebnissen arbeiteten wir zunächst nach folgendem Schema:

Lösen der Farbstofffraktion in Amylalkohol — Ausschütteln mit 1n-Sodalösung — Ausschütteln mit 2n-HCl — Fällen des Chlorhydrats mit Äther — Lösen des Chlorhydrats in Chloroform — Ausschütteln mit Sodalösung.

Die rote Chloroformlösung kann gleich zur weiteren Reinigung der Farbstoffe durch die Chromatografie verwendet werden.

Dies Verfahren hatte den Nachteil, daß der Amylalkohol sehr schwer aus dem Chlorhydrat zu entfernen war und später bei der Chromatografie schon geringe Mengen die Absorption störten. Inzwischen hatte Brockmann [5]) in einer Veröffentlichung über Drachenblut eine Aufarbeitung beschrieben, wobei er allerdings nur Wert auf den Hauptfarbstoff legt. Wir haben auch sein Verfahren nachgearbeitet: Lösen in Benzol — Fällen der Farbstoffe mit Pikrinsäure — Zerlegen der Pikrate mit 40 % Kalilauge in Methanol. Die Farbstoffprikate erwiesen sich als wesentlich beständiger als die Chloride; mit Wasser oder Sodalösung kann man sie nicht zersetzen; es ist nötig, mit starker alkoholischer Lauge in der Hitze zu arbeiten. Dabei ist es fraglich, ob wirklich die nativen Farbstoffe erhalten werden. Außerdem lassen sich die ausgefallenen Farbstoffe sehr schwer filtrieren und auswaschen und bei Anwesenheit ganz geringer Mengen KOH wird der Farbstoff beim Trocknen im Exsikkator zerstört.

Wir haben bei unserer Hauptaufarbeitung der Farbstoff-Fraktion die Fällung mit Pikrinsäure übernommen, die auch bei den Anthocyanen häufig angewandt wird. Die Pikrate kann man aus Benzol-Methanollösung mit einem Überschuß an Pikrinsäure fällen, am günstigsten in der Kälte, da sie in der Hitze schmierig ausfallen. Kalt gefällt sind sie orangebraun, pulvrig und leicht filtrierbar, müssen aber noch mit Benzol nachgewaschen werden, um letzte Reste Harz mit Pikrinsäure zu entfernen. Die Mutterlauge ist dunkelbraun gefärbt, nach längerem Stehen fällt noch etwas Pikrat aus, danach kann man aber weder durch Einengen, noch durch Fällen mit Äther oder Petroläther mehr Farbstoffpikrat gewinnen. Die Ausbeute beträgt 6 % des Ausgangsmaterials.

Die gereinigten Pikrate werden in Chloroform suspendiert — da das ausfallende Farbstoffgemisch sich am leichtesten in Chloroform löst — und mit 2n NaOH längere Zeit geschüttelt, dann mit Wasser

vom Natriumpikrat befreit. Auf diese Weise kann man die Farbstofflösung leicht alkalifrei machen. Um die Umsetzung in den zwei ineinander unlöslichen Phasen zu erleichtern, wurde der Chloroformlösung noch etwas Alkohol beigegeben. Beim Nachwaschen mit Wasser wird ja der Alkohol größtenteils entfernt, der Rest durch Trocknen mit Chlorcalcium.

Adsorption an Aluminiumoxyd.

Chromatografiert man die Chloroformlösung an einer Säule von Aluminiumoxyd, so kann man zunächst drei Zonen erkennen: eine untere, braunviolette (A), eine leuchtend rote in der Mitte (B), die den Hauptfarbstoff enthält, und eine dunkelbraune oben (C); es sind also mehrere Farbstoffe, die verschieden stark adsorbiert werden. Ein gelblicher, harziger Verlauf wird nicht adsorbiert.

Die Eluierung wurde zunächst mit Chloroform versucht. Dabei hat sich gezeigt, daß käufliches Chloroform 0,5—2 % Alkohol enthält und diese Mischung die Elution von A und B bewirkt — allerdings ohne die Zonen zu verbreitern —, daß aber mit Chlorcalcium getrocknetes oder durch Chromatografie gereinigtes Chloroform (dabei wird der Alkohol adsorbiert) nicht eluierend wirkt. Ungünstig erwies sich außer dem wechselnden Alkoholgehalt, wodurch Zone B oft gleichzeitig mit Zone A eluiert wurde, auch die Tatsache, daß sich die Zonen direkt anschließend folgten und so keine einwandfreie Trennung möglich war. Entwickeln mit Petroläther, auch Äther, wirkt zu langsam, aber 5 % Ätherzusatz zu Benzol oder reinem Chloroform wäscht einen braunen, harzigen Vorlauf aus A durch, was wir zur Vorreinigung verwendeten. Die nunmehr violette Zone A läßt sich mit dem Säulenvolumen an Essigester auswaschen. Ein Gemisch Alkohol-Essigester (1:1) eluiert dann den roten Hauptfarbstoff und entwickelt die Zone C, in der man jetzt drei Farbtöne unterscheiden kann: unten rotgelbe (Fraktion III), dann braunviolette (Fraktion IV) und oben grünbraun (Fraktion V), die aber stark ineinander übergehen und sich bei der Adsorption und Elution fast gleich verhalten. Nur große Alkoholmengen wirken allmählich eluierend (10—20faches Säulenvolumen), ohne zu entwickeln; ein Teil der grünen Zone geht nicht einmal durch tagelanges Extrahieren mit Alkohol in Lösung. Eisessig wäscht unter Farbumschlag — wahrscheinlich Acetatbildung — alles aus, das Aluminiumoxyd bleibt gelblich gefärbt.

Bessere Erfolge hatte die Aufteilung der Säule in drei Teile und Extraktion mit Alkohol. Dabei gewinnt man aus dem unteren Teil (Fraktion III) einen hellroten Farbstoff, der sich durch große Unlöslichkeit in Alkohol und anderen Lösungsmitteln von den anderen

unterscheidet und durch Extrahieren der anderen, leichter löslichen Farbstoffbeimengungen mit Dioxan weiter gereinigt werden kann. Der Schmelzpunkt beträgt 260—280 °.

Aus Fraktion IV fiel aus der tief violetten alkoholischen Lösung beim Einengen ein braunrotes Pulver, das sich in Alkohol und Chloroform leicht, in Benzol nicht löst, aber es wurde trotz nochmaliger Adsorption und Extraktion kein kristallisierter Farbstoff erhalten. Dagegen konnte das Pikrat kristallisiert werden. Es schmolz nach dem Umkristallisieren bei 185 °. Auch aus diesem kristallisierten Pikrat wurden bisher weder der Farbstoff noch ein Chlorhydrat kristallisiert erhalten. Es besteht die Möglichkeit, daß es sich gar nicht um einen Verwandten des roten Drachenblutfarbstoffs, sondern um ein Azulen handelt, die neuerdings mehrfach in Pflanzen gefunden worden sind.[19]) Diese Azulene sind flüssige, tief gefärbte Kohlenwasserstoffe, die mit Pikrinsäure und anderen aromatischen Nitrokörpern gut kristallisierte Molekülverbindungen geben.

Fraktion V ließ sich wie IV aufarbeiten, doch auch der grüne Farbstoff kristallisierte nicht.

Diese beiden Fraktionen enthalten entweder noch Verunreinigungen oder noch mehrere gleichfarbige Bestandteile von gleichem Adsorptionsvermögen. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Chemische Untersuchungen am Drachenblut.

Der Hauptfarbstoff.

Der Hauptfarbstoff, von C. Hesse Dracocarmin [7]), von H. Brockmann Dracorubin [5]) genannt, kristallisiert aus Alkohol, Essigester und Methylenchlorid in dunkelroten, breiten Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz, aus Dioxan in roten, kleinen Prismen, aus Chloroform in hochroten, dicken, prismatischen Kristallen, die alle Kristall-Löungsmittel enthalten, das sich verschieden leicht entfernen läßt. Der Farbstoff ist in reinem Zustand in Chloroform, Methylenchlorid und Piridin löslich, sehr wenig in heißem Alkohol und Dioxan, in Petroläther, Aceton und Essigester und Benzol unlöslich. Gut löst er sich aber auch in Benzol-Methanol.

Die Analysenergebnisse schwanken merkwürdigerweise zwischen C-Werten von 77,8 und 78,7. Wir haben besonders viel Sorgfalt darauf verwendet, diesen Unterschied zu klären. Da auch unsere Farbstoffverbindungen (Kristallchloroformverb., Perchlorat) mehr für die C-reichere Formel sprechen und auch Brockmann viele Analysen

dafür angibt, kann man annehmen, daß die Unterschiede von schwer zu entfernenden Kristall-Lösungsmitteln herrühren.

Haben wir doch z. B. zwei Analysen von chromatografisch einheitlichen Präparaten, von denen eines dreimal, das andere viermal aus Alkohol umkristallisiert war, mit übereinstimmenden Werten für C 77,8 bekommen. Anscheinend wird Alkohol besonders stark festgehalten.

Auch ein anderer Versuch zeigt die Unterschiede der Kristalllösungsmitteladsorption. Ein ganz einheitliches, durch mehrfache Adsorption und Umkristallisieren aus Benzol-Methanol (10:1) gewonnenes Präparat wurde teils aus Methylenchlorid, teils aus Dioxan umkristallisiert. Beide Präparate wurden bei 100° i. H. V. getrocknet. Trotzdem gibt die Analyse des Präparats aus Metyhlenchlorid den höheren C-Wert (78,7), das andere den niederen (77,9). Man muß also annehmen, daß auch Dioxan stärker festgehalten wird.

Das Molekulargewicht ergab sich aus den Analysen des Chlorids und des Perchlorats zu $C_{31}H_{26}O_5 \cdot HCl$ oder $C_{32}H_{24}O_5 \cdot HCl$. Das Chlorid gewinnt man durch Erwärmen einer Suspension des Farbstoffs in methylalkoholischer Salzsäure in Form langer, watteartiger, orangegelber Nadeln, aus Amylalkohol erhält man orangegelbe Stäbchen. Das Perchlorat wurde nach Vorschrift von Brockmann [5]) durch Ausschütteln der Methanol-Chloroformlösung mit 30 % Perchlorsäure in gelben, watteartigen Nadeln oder Prismen gewonnen. Ein Acetat, das aus Eisessig kristallisiert, verliert die Essigsäure schon beim Trocknen im Exsiccator. Es ist daher für die Analyse nicht geeignet.

Die Abwesenheit von Stickstoff (und auch Schwefel) wurde durch den negativen Ausfall der Lassaigne-Probe und der Mikroelementaranalyse nach Dumas bewiesen. Der Farbstoff scheint zuckerfrei zu sein, denn auch nach ½stündigem Kochen mit HCl konnte im Filtrat kein Zucker nachgewiesen werden. Gegen Alkali ist er ziemlich beständig, nach kurzem Kochen mit 20 % KOH kann man ihn unverändert wiedergewinnen. Erst beim Kochen mit höher konzentrierter Lauge löst er sich dunkelrot auf unter Zersetzung. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich wie die Flavonfarbstoffe unter Gelbfärbung mit grüner Fluoreszenz, mit Eisenchlorid erhält man eine gelbe Anlagerungsverbindung. Die Methylierung mit Diazomethan verlief negativ, der Farbstoff ist nicht azetylierbar. Beim Erhitzen im Hochvakuum konnten keine größeren flüchtigen Zersetzungsprodukte isoliert werden.

Brockmann hatte noch gezeigt, daß keine aktiven Wasserstoffe (nach Zerewittinoff) vorhanden sind, keine Methoxylgruppen, keine

Isopropylidengruppen, aber die Chromsäureoxydation ergab 1,7 Mol-Säure, entsprechend 2 Acetyl- oder Ch_3 . C-Gruppen.

Der hellrote Nebenfarbstoff.

Der hellrote Nebenfarbstoff, von G. Hesse Dracorubin [7]) genannt, fällt aus Alkohol in hellroten, derben Prismen aus und ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich. Nur aus Methylenchlorid gelang es uns, den über das Hydrochlorid durch Zersetzen mit Lithiumhydroxyd vorgereinigten Nebenfarbstoff umzukristallisieren. Der Schmelzpunkt stieg dabei von 260-280 ^{0} auf 288 ^{0}. Die Summenformel $C_{28}H_{20}O_5 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ ergab sich aus der Analyse des Chlorids und des Farbstoffs, wobei der Farbstoff nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid der um zwei Wasser ärmeren Formel entspricht. Dagegen stimmt die Analyse eines Perchlorats nicht zu dieser Farbstofformel, sondern zu der höheren $C_{35}H_{26}O_6$; hiermit sind zwar die Farbstoffanlaysen vereinbar, nicht aber die des Chlorids. Die Ursache für diese Unstimmigkeit ist vermutlich eine teilweise Zersetzung der Salze beim Trocknen oder das Anhaften überschüssiger Säure. Letzteres war der Grund, daß Brockmann das Molekulargewicht des Hauptfarbstoffs viel zu tief fand. Wir sind vorläufig nicht imstande, die Zusammensetzung des Nebenfarbstoffs sicher festzulegen, da das knappe Material für die Darstellung hinreichend vieler Derivate nicht ausreicht.

Jedenfalls ist auch der zweite einheitliche Farbstoff, den wir isoliert haben, frei von Stickstoff und Schwefel und liegt wie der H.F. zuckerfrei vor. Beide gehören einer neuen Klasse von Oxoniumverbindungen an, die sich durch ein höheres Molekulargewicht und niedrigeren Sauerstoffgehalt vor den anderen bekannten, Oxoniumsalze bildenden Farbstoffen wie Anthocyane, Flavone, Flavonole, Xanthone und so weiter auszeichnen.

Beiträge zur Konstitutionsaufklärung des Hauptfarbstoffs.

Katalytische Hydrierung.

Durch katalytische Hydrierung versuchten wir Aufklärung über die Anzahl der Doppelbindungen zu erhalten. Es zeigte sich bei der Hydrierung mit Platinoxyd in stabilisiertem Eisessig, daß nach Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff Entfärbung eintrat, nach insgesamt 8 Mol kommt die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand; dabei werden die letzten 5 Mol bedeutend langsamer aufgenommen.

Will man das Hydrierungsprodukt, das aus weißen Nädelchen

besteht, isolieren, so muß man unter Luftabschluß arbeiten, da sich die Lösung an der Luft sofort rot färbt, wobei ein neuer Farbstoff gebildet wird; der ursprüngliche kann so nicht mehr gewonnen werden. Durch sofortiges Einfiltrieren in Wasser fällt das Hydrierungsprodukt weiß aus und ist gegen Sauerstoff nicht mehr so empfindlich. Aus Benzol umkristallisiert findet man den Schmelzpunkt zu 245 °.

Brockmann hat diese Substanz und ein Oxydationsprodukt mit Chloranil eingehender bearbeitet, weshalb wir die weitere Untersuchung dann unterlassen haben. Seine Analysen für das „α-Hydrodracorubin" passen für die Formeln $C_{32}H_{40}O_5$ oder $C_{32}H_{38}O_5$, für das „ß-Hydrodracorubin" für $C_{32}H_{30}O_5$ oder $C_{32}H_{28}O_5$.

Diese Empfindlichkeit gegen Sauerstoff findet man sonst häufig bei Naphtochinonfarbstoffen. So zeigte Brockmann am Alkannin [12]), daß nach 1 Mol Wasserstoffaufnahme anscheinend nur das chinoide System abgesättigt wird und an der Luft sofort der Farbstoff zurückgebildet wird, daß auch nach 3 Mol Wasserstoffaufnahme die gebildete Substanz sich an der Luft verfärbt und dabei ein Körper mit zwei abgesättigten Doppelbindungen resultiert. Oxoniumsalz bildende Farbstoffe, wie Anthocyane, geben stabile Tetrahydro-Produkte [9]), Flavone gehen in Catechine [10]) über. Doch heißt es bei Mangostin, einem Xanthonfarbstoff, daß das farblose Hydrierungsprodukt sich an der Luft wieder gelb färbt, dabei wird die Ausbildung eines chinoiden Systems unter H_2-Abspaltung angenommen.[11]) Es ist möglich, daß ein solches schon in unserem Farbstoff vorliegt, das zurückgebildet wird.

Reduzierende Acetylierung.

Auch bei der Reduktion mit Zink in Pyridin-Eisessig wird der Farbstoff nur vorübergehend entfärbt, deshalb versuchten wir die etwa reduzierten C=O-Gruppen durch Acetylierung zu stabilisieren, wie es z. B. bei den Naphtochinonfarbstoffen schon beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid [12]) erfolgt. Mit diesen Agenzien gekocht wurde unser Farbstoff auch nach Hellgelb entfärbt; sobald aber die Einwirkung des naszierenden Wasserstoffs nachließ, kam an Luft die ursprüngliche orangebraune Farbe des Acetats zurück. Bei Zugabe von Natriumacetat und sofortigem Eingießen der gelben Lösung in Wasser konnte man ein gelbes bis bräunliches Produkt gewinnen, das beim Adsorbieren an Aluminiumoxyd eine braune, stark absorbierte Zone gab, der Hauptsache nach aber als gebliche Lösung mit stark blauer Fluoreszenz ins Filtrat ging Daraus konnte nichts kristallisiert erhalten werden; beim Einengen blieb ein gelber, glasiger Rückstand, beim Anreiben mit Eisessig trat sofort Orangefärbung auf, aber Farbstoff konnte nicht regeneriert werden.

Am besten bewährte sich die Acetylierung mit Keten, die ein fast weißes Produkt lieferte, das nach mehrfachem Umlösen mit absolutem Alkohol bei 235° unter Verfärben schmolz. Beim tagelangen Stehen färbte sich die Substanz merklich dunkler. Versuche der Acetylierung mit Keten in Essigsäureanhydrid, ohne Zinkstaub, um etwaige enolische OH-Gruppen zu acetylieren, ließen 70 % des angesetzten Farbstoffs zurückgewinnen. Nach diesen Versuchen ist ein Chinonsystem in unserem Farbstoff sehr wahrscheinlich.

Ozonisierung des Hauptfarbstoffs.

Weiteren Aufschluß über die Doppelbindungen sollte die Ozonisierung in Chloroform oder Methylenchlorid bringen. Dabei tritt nach wenigen Minuten Gelbfärbung ein und die angeschlossene Kaliumjodidstärkelösung wird blau. Trotzdem wurde ½ Stunde eingeleitet, ohne daß sich noch etwas änderte. Bei der Aufspaltung des Ozonids mit Zink und Eisessig ließ sich mit Wasserdampf eine Substanz destillieren, die ein Dinitrophenylhydrazon vom Schmelzpunkt 147° gab, das in gelben Blättchen kristallisierte. Irrtümlicherweise haben wir es auf Grund von Literaturangaben für das Derivat von Acetaldehyd gehalten. Wir nahmen an, daß dieser Aldehyd durch Reduktion des Eisessigs entstanden sein konnte. In dieser Annahme wurden wir bestärkt, als bei der Aufspaltung des Ozonids mit Wasser der Stoff nicht mehr erhalten wurde. Erst nach Abschluß der Arbeit stellte sich dann heraus, daß dem D.N.-Phonylhydrazon des Acetaldohyds ein anderer Schmelzpunkt zukommt, als in der benutzten Literatur [13]) angegeben wird.

Bei der Aufspaltung des Ozonids mit Wasser, mit etwas Platin zur Zerstörung des entstehenden Wasserstoffperoxyds, erhielten wir neben einer sehr geringen Menge einer Wasserdampf flüchtigen Substanz, die ein Dinitrophenylhydrazon vom Schmelzpunkt 325° gibt, zu 70 % rote Prismen, die dem Farbstoff ähnlich waren, bei der Chromatografie am Aluminiumoxyd sich auch mit Essigester-Alkohol eluieren ließen und nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid bei 306° schmolzen. Aber der Analyse nach muß ein Abbau vorgegangen sein, denn der C-Gehalt ist um 3 % niedriger, der H-Wert gleich dem Hauptfarbstoff. Es kommen die Formeln $C_{30}H_{24}O_6$ oder $C_{25}H_{20}O_5$ in Betracht, mit einem kleineren Wert ist der noch erhaltene Farbcharakter kaum verständlich.

Versuche zum Abbau des Drachenbluts.

Alkaliabbau.

Um den Hauptfarbstoff abzubauen, wurde zuerst die bei den Anthocyanen und Flavonen übliche alkalische Hydrolyse versucht.

Nach mehrstündigem Kochen mit methanolischer Kalilauge wurde nur eine Säure erhalten, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser 122° betrug und die mit reiner Benzoesäure identisch war. Auch nach dem Erhitzen mit methanolischer Kalilauge im Einschlußrohr auf 120° wurde nur Benzoesäure kristallisiert erhalten; daneben noch Kaliumkarbonat und ein braunroter, amorpher Körper, der nicht kristallisierte.

Brockmann konnte durch Auffangen der flüchtigen Substanzen bei der Kalischmelze das Dinitrophenylhydrazon von Acetophenon erhalten, vom Schmelzpunkt 237°. [6])

Als wir das Kaliumhydroxyd durch Lithiumhydroxyd ersetzten, um schonender vorzugehen, erhielten wir — neben der Benzoesäure — unter den neutralen Anteilen mit Dinitrophenylhydrazon ein D.N.-Phenylhydrazon, das durch Chromatografie gereinigt und aus Essigester-Alkohol umkristallisiert gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 152° bildet; die Stickstoff-Analyse ergibt ein Molekulargewicht des C=O-Körpers von 116. Leider war für eine C-H-Bestimmung zu wenig Substanz vorhanden. Aus dem phenolischen Anteil wurde wieder nur die braune, amorphe Substanz erhalten.

Abbau mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung.

Mehr Erfolg hatte der Abbau mit 20 % Wasserstoffsuperoxyd in 5 % alkoholischer Kalilauge. Dabei konnte eine phenolische Substanz mit dem Schmelzpunkt 253° kristallisiert erhalten werden, ferner eine saure vom Schmelzpunkt 164° und Benzoesäure. Am besten war die Ausbeute beim Oxydieren in einer am Tage vorher bereiteten 5 % alkoholischen Kalilauge, worin der Farbstoff unter Erwärmen möglichst weitgehend in Lösung gebracht wurde und bei Zimmertemperatur mit 20 % Wasserstoffsuperoxyd stehen gelassen wurde. Nach 6 Stunden war die Lösung gelb gefärbt und kein roter Farbstoff mehr zu sehen. Arbeiten bei 0° erhöht die Ausbeute nicht, die saure Substanz 164 konnte dabei nicht gewonnen werden. Durch Erwärmen wurde das Wasserstoffsuperoxyd schneller verbraucht, die anfallenden Substanzen waren dann braun verunreinigt. Wir trennten die Reaktionslösung durch alkalisches, neutrales (mit CO_2 angesäuert) und saures Ausziehen mit Äther in drei Fraktionen.

1. Neutrale Fraktion: Sie kann Aldehyde, Ketone, Alkohole und eventuell noch unzersetzten Farbstoff enthalten. Aus ihr konnten nur sirupartige braune D.N.-Phenylhydrazone erhalten werden.

2. Phenolische Fraktion: Daraus kristallisiert oft schon das „Phenol 253", aus der Ätherlösung, doch ist es meist noch bräunlich gefärbt und nach dem erstenmal Umkristallisieren sintert es bei 140-150°, um ab 170-180° wieder zu erstarren und dann bei 250 bis

253 ° durchzuschmelzen. Diese bräunliche, niederschmelzende Beimengung kann durch Waschen mit Chloroform aus dem Phenol entfernt werden und fällt beim Anreiben mit Alkohol als pulvrige braune Masse aus (Schmelzpunkt 167 °).

Das Phenol läßt sich aus Alkohol, in dem es heiß und kalt ziemlich leicht löslich ist, in feinen Nadeln kristallisieren, aus Benzol, wo es sich schwerer löst, in gelblichen, kurzen, derberen Nadeln. Es scheint Lösungsmittel sehr festzuhalten, denn die bei 100 ° getrockneten Analysenpräparate geben verschiedene C-Werte und beim Versuch der Sublimation zeigt es sich, daß die Kristalle bei 145 ° schrumpfen und ihren Glanz verlieren, ohne daß die Struktur zerstört wurde. Erst über dem Schmelzpunkt 253 ° sublimiert das Phenol im Hochvakuum, dabei wird anscheinend in der Schmelze ein Teil zersetzt, der nicht mehr kristallisiert, gelb und sirupartig bleibt. Das Sublimationsprodukt, das gelb und kristallin ist, scheint Wasser aus der Luft aufzunehmen, da es, neben einem nicht sublimierten Präparat erhitzt, dieselben Schrumpfungserscheinungen bei 145 ° zeigt und auch bei 253 ° schmilzt. Jedenfalls ist es nicht ein neues, durch Zersetzung entstandenes Abbauprodukt, sondern noch das ursprüngliche Phenol; dies folgt daraus, daß es aus Benzol mit gleichem Schmelzpunkt und denselben Eigenschaften kristallisiert wie vor dem Sublimieren. Bei 120 ° im Vakuum kann alles Kristalllösungsmittel entfernt werden. Beim folgenden Auflösen in Benzol wird es wieder aufgenommen und beim Trocknen erneut abgegeben. Indessen ist es schwer, a l l e s Benzol aus den derben Kristallen zu entfernen, und dadurch erklären sich anfängliche Schwierigkeiten bei der Analyse. Erst nachdem die richtigen Trocknungsbedingungen festgelegt waren, konnten übereinstimmende Analysen erhalten werden. Sie sprechen für die Formeln $C_{26}H_{22}O_6$ oder $C_{25}H_{22}O_6$.

An Farbreaktionen hat „Phenol 253" manches mit den Flavonen gemeinsam. So gibt es wie diese die typische Olivgrünfärbung mit alkoholischer Eisenchloridlösung, löst sich auch gelb in Natronlauge und orangerot, mit grüner Fluoreszenz in konzentrierter Schwefelsäure. Nur die oft bei Flavonen auftretende Rotfärbung mit Magnesium und Salzsäure konnte nicht festgestellt werden.

Umsetzungen mit Phenol 253.

Versuche der Acetylierung durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid schlugen fehl, das Ausgangsprodukt wurde wieder gewonnen. Erst die Acetylierung in Pyridin mit Acetylchlorid führte zum Ziel, und es konnte ein Acetylprodukt gewonnen werden, das in weißen Blättchen kristallisiert und bei 190 ° schmilzt.

$C_{26}H_{22}O_6 \cdot (CO\text{-}CH_2)_2 \cdot H_2O$ oder $C_{25}H_{22}$ $(CO \cdot CH_2)$ H_2O.

Der Versuch, die phenolischen OH-Gruppen mit Diazomethan zu methylieren, ist nicht gelungen. Wohl fiel nach kurzer Stickstoffentwicklung eine gelblichweiße Substanz in Nadeln aus, die in Alkohol schwerer und in Benzol leichter löslich war als Phenol 253 und bei 235° schmolz, aber die Analyse ergab keine Zunahme von $C\text{-}H_2$ und die Methoxylbestimmung ergab einen sehr niederen Methoxylgehalt, der nur ½ CH_3O-Gruppe entsprach, so daß man annehmen kann, daß schwermethylierbare OH-Gruppen vorliegen, Leider konnte wegen Substanzmangel keine Acetylbestimmung durchgeführt werden; die Analyse entspricht am besten der Formel: wie es die in den Flavonen und Xanthonen zur Keto-Gruppe orthoständigen sind. Auch Versuche, die im Farbstoff von Brockmann durch das Oxim bewiesene Keto-Gruppe nachzuweisen, schlugen fehl. Weder nach der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat, noch von reinem Hydroxylamin konnte ein Oxim erhalten werden. Jedesmal wurde Phenol 253 zurückerhalten.

Gegen 30 % alkoholische Kalilauge erwies sich das Phenol auch nach achtstündigem Kochen stabil und konnte zurückgewonnen werden. Erst bei der Kalischmelze, wenn das Wasser bereits weitgehend verdampft ist, tritt Zersetzung ein, wobei man Geruch nach Acetophenon bemerkt. Durch Auffangen der flüchtigen Bestandteile in salzsaurer D.N.-Phenylhydrazinlösung konnte kein D.N.-Phenylhydrazon erhalten werden. Bei der Aufarbeitung der sehr geringen Säurefraktion fiel besonders die Abwesenheit von Benzoesäure auf, die unbedingt hätte gefunden werden müssen, wenn sie entstanden wäre. Da der Farbstoff bei der Kalischmelze stets Benzoesäure gibt, muß man annehmen, daß diese aus dem bei der Oxydation abgespaltenen Teil stammt.

Wir dachten, es könnte in alkalischer Lösung vielleicht ein d-Lakton-Ring, wie in Cumarinen, aufgespalten worden sein, das bei Säurezugabe den Laktonring zurückbildet. Aber die Laktontitration verlief auch negativ.

Saure Fraktion: Daraus erhält man hauptsächlich Benzoesäure, aber manchmal auch eine sehr geringe Menge einer bei 164° schmelzenden Säure in weißen Prismen oder Nadeln, von der aus Substanzmangel nur eine Analyse und eine Titration zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes gemacht werden konnten, woraus sich ihre Formel am besten nach $C_{10}H_{10}O_3$ (Mol.-Gew. 178) errechnet. Es ist uns bis jetzt nicht immer gelungen, die Säure 164 zu erhalten, obwohl wir unter gleichen Bedingungen arbeiteten. Wahrscheinlich wird ihre Entstehung durch etwas höhere Temperatur begünstigt, da wir die beste Ausbeute hatten beim Stehenlassen der Reaktions-

lösung, die sich ja bei der Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd erwärmt, ohne mit Wasser zu kühlen. Beim Erhitzen der Reaktionslösung im Wasserbad konnte die Säure nicht erhalten werden. Es ist wahrscheinlich, daß in der Säurefraktion noch mehrere Säuren vorliegen, die bisher weder durch Sublimation noch durch Destillation, noch durch chromatografische Adsorption an Aktivkohle befriedigend getrennt werden konnten.

Die Säure 164 erhält man, da sie in Alkohol nicht sehr leicht löslich ist, durch Einengen der alkoholischen Lösungen der Säuren. Doch ist sie meist mit in neutraler Lösung nicht völlig extrahiertem Phenol 153 verunreinigt und mit Benzoesäure, so daß sie sehr oft umkristallisiert werden muß. Aus der Mutterlauge kann man aus Wasser die Benzoesäure kristallisieren, die, auch wenn sie durch Sublimation, Vakuumdestillation oder Wasserdampfdestillation gewonnen wird, immer einen auffallend niederen Schmelzpunkt zeigt, und erst nach wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser steigt der Schmelzpunkt auf 121,5 °. Die Verunreinigung scheint sich ähnlich der Benzoesäure zu verhalten, auch das Äquivalentgewicht bei der Titration schwankt zunächst zwischen 129 und 136 und beträgt erst bei der mehrmals umkristallisierten Säure 121,8. Der Anteil Benzoesäure an der Gesamtmenge der Reaktionsprodukte entspricht einem Mol. Demnach besteht die Frage, ob nicht für die Formel des Phenols 253 $C_{25}H_{22}O_6$, für die auch einige Analysen sprechen (die berechneten Werte betragen 71,8 und 72,55 % für Kohlenstoff), mehr zusagt, da man sich dann die Entstehung des Mols Benzoesäure durch die Aufspaltung des Hauptfarbstoffs $C_{32}H_{24}O_5$ in C_6H_5COOH und $C_{25}H_{22}O_6$ besser erklären kann. Da die Säure 164 ° nur in so geringer Menge erhalten werden konnte, machten wir verschiedene Versuche mit anderen Abbaumethoden, um ein Produkt, dessen C-Gehalt zwischen der Benzoesäure und dem Phenol 253 ° lag, zu bekommen. Aber bei Oxydationen mit Chromsäure [14]), Peressigsäure [15]), Salpetersäure-Wasserstoffsuperoxyd [16]) in Eisessig konnte immer nur Benzoesäure isoliert werden. Bei der Oxydation mit einer Wasserstoffsuperoxydlösung in Äther konnte auch nur ein amorphes, gelbliches Produkt vom Zersetzungspunkt 172 ° nach eindeutiger Rotfärbung bei 164 ° erzielt werden. In Zukunft könnte sich diese Abbaumethode vielleicht bewähren, wenn man den Äther, in dem der Farbstoff nahezu unlöslich ist, größtenteils durch Alkohol ersetzt. Oxydation mit Äthylnitrit in Eisessig [17]) zur Oxydation aktivierter CH_2-Gruppen ergab nur eine hellgelbe, glasige Masse; auch der Wasserstoffsuperoxydabbau in Boraxlösung brachte kein anderes Ergebnis. Ebenso führte die Reduktion mit Zink in methanolischem Alkali [17]), die ausgeführt wurde, um die

Sauerstoffringe zu öffnen, nur zu amorphen, uneinheitlichen Substanzen neben äußerst geringen Mengen eines in Petroläther unlöslichen Stoffes in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 80°, dessen Menge aber nicht einmal zur Analyse genügte.

Dehydrierung des Hauptfarbstoffs mit Palladium.

Außerdem versuchten wir noch einen Einblick in den Grundkörper des Farbstoffs durch Dehydrierung zu gewinnen. Wir dehydrierten mit Palladium [18]) bei 320° und destillierten die entstehenden Produkte gleich im Vakuum ab. Um niedrig siedende Bestandteile zu fassen, kühlten wir mit flüssiger Luft. Dabei erhielten wir sehr geringe Mengen eines weißen Produktes, das bei 90° schmilzt und keine Eisenchloridreaktion gibt. In dem mit flüssiger Luft gekühlten U-Rohr fingen wir eine flüssige Substanz auf, die schon bei 0° erstarrt war und deren nicht ganz genaue Analyse im Verein mit dem Siede- und Schmelzpunkt auf Benzol stimmt. Wegen der verhältnismäßig schlechten Ausbeute an größeren Bruchstücken haben wir die Dehydrierung nicht weiter verfolgt.

Zusammenfassung.

Es wurde ein Aufarbeitungsschema für das Drachenblut ausgearbeitet, um die Harz- und Farbbestandteile zu trennen und zu isolieren. Die Trennung wurde durch Petrolätherfällung bewirkt, die weitere Reinigung des Farbstoffes durch Pikrinsäurefällung und chromatografische Adsorption.

Die Harzbestandteile gehören in der Hauptsache zur Abientinsäuregruppe von der Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Die Farbstoffe sind stickstoff- und schwefelfrei und bilden Oxoniumsalze, enthalten aber keinen Zucker. Für den Hauptfarbstoff wurde die Formel zu $C_{31}H_{26}O_5$ oder $C_{32}H_{24}O_5$ gefunden, doch ist die letztere Formel wahrscheinlicher, da der C-Gehalt zwar durch Adsorption vom Lösungsmittel (Alkohol) zu niedrig werden kann, aber umgekehrt die höhere Formel gar nicht zu erklären wäre. Für den kristallisierten Nebenfarbstoff wurde die Formel $C_{28}H_{20}O_5$ oder $C_{35}H_{26}O_6$ (aus Wasser mit $2H_2O$) gefunden.

Der Hauptfarbstoff wird bei der katalytischen Hydrierung nach Aufnahme von 3 Mol H_2 entfärbt, nach 8 Mol H_2 wird nichts mehr aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt ist autoxydabel. Die reduzierende Acetylierung führt zu einem farblosen Produkt. Methylierbare oder acetylierbare OH-Gruppen besitzt er nicht; nach Brockmann sind auch keine aktiven H nachweisbar nach Zerewittinoff, wohl aber eine oder zwei Ketogruppen. Demnach müssen die an-

deren O wohl in Sauerstoffringen vorliegen, von denen aber nur einer für die Oxoniumsalzbildung in Frage kommt.

Gegen Säure und Alkali scheint der Farbstoff ziemlich beständig; stärkeres Alkali, sowie Oxydation in saurem oder alkalischem Medium bauen 1 Mol Benzoesäure ab, die Oxydation mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd liefert noch ein Phenol $C_{26}H_{22}O_6$ (ev. $C_{25}H_{22}O_6$) und eine Säure $C_{10}H_{10}O_3$. Im Phenol ist die Farbwirkung auf schwaches Hellgelb gesunken. Das Phenol ist sehr alkali- und säurestabil, besitzt eine oder zwei phenolische OH-Gruppen, die acetyliert, aber schwer methyliert werden können, demnach wohl in o-Stellung zu einer Flavon- oder Xanthon-artigen C=O-Gruppe, die wie dann erwartet auch kein Oxim gab, steht. Die Benzoesäuregruppe wurde bei der Dehydrierung als Benzol gefunden. Auch durch Ozon wurde der Farbstoff aufgespalten zu einem Produkt, das chromatografisch noch ganz den Farbstoffcharakter hat, sich in Schmelzpunkt und Adsorption wie Farbstoff verhält, dessen Formel aber noch nicht ganz feststeht.

Experimenteller Teil.

I. Aufarbeitung des Palmendrachenbluts.

1 kg gepulvertes Drachenblut von Merck wurde in Teilen zu je 250 g mit je 1 Liter Äther ausgekocht und warm filtriert. Der Gesamtrückstand betrug 300 g und gab an Äther nichts mehr ab. Er wurde nun noch mit Essigester ausgekocht, dabei gingen nochmal 120 g in Lösung. Zurück blieben 180 h hellbrauner Rückstand, der größtenteils aus Deckschüppchen, Pflanzenfasern und Sand bestand. Beim Erkalten der Essigesterlösung kam eine rote, pulvrige Substanz heraus (etwa 2 g), die bis zur Farbstoffreinigung durch Chromatografie aufgehoben wurde. Die Ätherlösung wurde bis auf 1,5 Liter eingeengt und zur kalten Lösung langsam, unter ständigem Umschütteln 3 Liter niedrig siedender Petroläther zugegeben. Nach einer Nacht Stehen hatten sich die Farbstoffe als dunkelrotes Harz abgesetzt. Auch aus der Essigesterlösung fällt man nach Einengen auf 500 ccm mit 1 Liter Petroläther die Farbstoffe. Aus beiden Lösungen zusammen erhält man 100 g „Rohfarbstoff-Fraktion", die allerdings noch mit Harz verunreinigt ist und Petroläther einschließt.

α) Die Harzsäuren.

Die Petroläther-Äther-Mutterlauge wird im Scheidetrichter mit 2n-Sodalösung durchgeschüttelt. Hierbei beobachtet man, daß die Sodalösung durchgeschüttelt. Hierbei beobachtet man, daß die Sodalösung nur wenig Substanz aufnimmt, daß aber eine nachfolgende Wasserausschüttelung sich braun färbt und viel saure Substanz enthält. Es ist daher nötig, abwechselnd mit Sodalösung und mit Wasser durchzuschütteln, bis letzteres nicht mehr aufnimmt. Leichter gehen die Säuren in Natronlauge, die aber die Gefahr von Veränderung mit sich bringt. Die wässrigen Auszüge wurden im Scheidetrichter mit Äther überschichtet und ein kräftiger Strom Kohlendioxyd eingeleitet. Gleichzeitig wurde umgeschwenkt und damit die Harzsäuren ziemlich rasch in den Äther getrieben. Die Ätherlösung hinterläßt beim Eindampfen etwa 450 g gelbrotes, klebriges Harz, „die Säurefraktion". Sie zeigt intensive Liebermann-Reaktion (Substanz in Essigsäureanhydrid lösen, 5 % Acetyl-Schwefelsäure zugeben) mit den Phasen: Rot, Violett, mißfarbig Braun.

Ein kleiner Teil wurde in Eisessig gelöst und zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht, danach das Lösungsmittel i. V. fortgedampft und der Rückstand mit der doppelten Menge Aceton verrieben. Nach wenigen Minuten erstarrte er zu einem Kristallbrei, nach drei-

maligem Umkristallisieren aus Aceton sind die Kristalle farblos und haben den Schmelzpunkt 155—163 °. Die Liebermann-Reaktion hat die Phasen: Purpurrot, Violett, Olivgrün. Mit Abientinsäure gemischt gibt die Substanz keine Schmelzpunktsdepression.

4,291 mg Subst. (bei 90 ° i. Hochv. getr.): 12,500 mg CO_2, 3,88 mg H_2O $C_{20}H_{30}O_2$ (302) Ber. C 79,47 H 9,93 Gef. C 79,45 H 10,12 auf $(\alpha)_D^{20} = -65°$ (113,5 mg in 10 ccm Alkohol, 1,894 dm-Rohr, $\alpha = -1,46°$). Bei 0,01 mm Druck aus einem Bad von 200 ° destilliert: schwach rötliches Destillat, das zu Kristallen vom Schmelzp. 158 bis 162 ° erstarrt.

Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig mit etwas HCl stieg der Schmelzpunkt auf 165—170 °, die spezifische Drehung fiel $(\alpha)_D^{20} = -80°$ (241,0 mg in 25 ccm 96 % Alkohol, 1.894 dm-Rohr, $\alpha = -1,31°$).

Die Hauptmenge der Säurefraktion wurde direkt mit dem halben Volumen Aceton ausgerieben. Nach 24 Stunden war das Harz durch Kristallausscheidung getrübt; beim Absaugen hinterblieb ein Kristallkuchen, der dreimal aus Aceton umkristallisiert wurde. Hierbei werden farblose Flocken abgetrennt, die ebenfalls Liebermann-Reaktion geben und bei ungefähr 155 ° schmelzen. Das Hauptprodukt besteht aus prächtigen Blättchen, die in Büscheln zusammenstehen. Der Schmelzpunkt ist 155—162 °. $(\alpha)_D^{20} = -40,6°$ (112,5 mg in 10 ccm Alkohol, 1,894 dm-Rohr, $= -0,87°$).

Eine nachfolgende Fraktion aus der ersten Mutterlauge gab dieselben Daten: Schmelzp. 155—162 °, $(\alpha)_D^{20} = -42,3°$ (106,6 mg in 10 ccm Alkohol, 1,894 dm-Rohr, $= -0,86°$).

4,327 mg Subst. bei 60 ° 3 Stunden i. Hochv. getr.):
12,650 mg CO_2 3,91 mg H_2O.
$C_{20}H_{30}O_2$ (302) Ber. C 79,47 H 9,93 Gef. C 79,73 H 10,09.

Die Säure mit der spezifischen Drehung $(\alpha)_D^{20} = -40°$ gibt mit der umgelagerten Fraktion und mit reiner Abientinsäure keine deutliche Schmelzpunktsdepression.
Schmelzpunktsdepression.

b) **Die Farbstoffe.**

100 g „Rohfarbstoff-Fraktion" wurden kalt in Benzol, das 10 % Methanol enthielt, gelöst und zu der roten Lösung wurden 40 g Pikrinsäure gegeben. Im Lauf von 12 Stunden scheiden sich dann die Farbstoffe als Pikrate, die orangebraun gefärbt sind, ab. Diese wurden nach der Vorschrift von Brockmann in Benzol geschüttelt und nach dem Filtrieren gut mit Benzol nachgewaschen, da ihnen die letzten Reste Harz stark anhaften. Es sind 70—80 g.

Diese wurden in 1 Liter Chloroform suspendiert, mit 50 ccm Alkohol versetzt, 300 ccm 2-n Natronlauge zugegeben und alles 48 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dann wurde mit Wasser im Schütteltrichter ausgeschüttelt, um das Natriumpikrat zu entfernen. Falls noch nicht alles Pikrat zersetzt war, haben wir noch so lange abwechselnd mit Natronlauge und Wasser geschüttelt, bis zuletzt beide Lösungen farblos blieben. Der frei gemachte Farbstoff ist jetzt in dem Chloroform löslich, zur Entfernung des Wassers und restlichen Alkohols wurde mit Chlorcalcium getrocknet.

Adsorption an Aluminiumoxyd.

Zur Chromatografie diente Aluminiumoxyd, das wir aus technischem Aluminiumhydroxyd von Merck durch Erhitzen, bis kein Wasser mehr austritt, erhielten. Wir verwendeten eine Säule von der Firma Hormuth in Heidelberg, von 12 cm Durchmesser und 35 cm Höhe, die nach unten verjüngt ist. Die Lösung fließt, wenn man dafür sorgt, daß sie immer 5 cm über der Aluminiumoxydoberfläche steht, so schnell durch, daß wir auf Saugen, das immer leicht schlechte Zonenausbildung hervorruft, verzichten konnten.

Die ganze Lösung wurde durch die Säule gegossen, dabei bilden sich 3 Zonen aus:

III. Zone (oben)	verwaschen, dunkel braunrot rot
II. Zone	breit, verwaschen, gelbrot rosa
I. Zone (unten)	scharf, schmal, braunviolett.

Die adsorbierten Farbstoffe nahmen ¾ der Säule ein, ein gelbliches Harz wurde direkt durchgewaschen. Mit 750 ccm Chloroform + 5 % Äther (wir verwendeten das rein abgelaufene Chloroform von vorher, aus dem die Farbstoffe adsorbiert waren, da es bestimmt alkoholfrei ist und durch Alkoholgehalt auch die Farbstoffe eluiert werden) wurden aus Zone I braune, harzige Schmieren ausgewaschen.

Zone I war dann violett und wurde mit 500 ccm Essigester eluiert. Dabei gab es manchmal einen schwach gelben und dann einen schwach rosa Vorlauf, der aber leicht von dem violetten Eluat getrennt werden konnte. Aus der Essigesterlösung hinterblieb nach dem Eindampfen ein schön violettes Pulver, dessen Ätherlösung mit Pikrinsäure, in Äther gelöst, ein rotbraunes kristallisiertes Pikrat gab, das nach Umkristallisieren aus Methanol bei 185 ° schmolz. Der violette Farbstoff macht aber höchstens 5 % des Hauptfarbstoffgehalts aus.

Der Hauptfarbstoff, der in Zone II und Zone III adsorbiert ist, wurde dann mit Alkohol + Essigester (1:1) so lange eluiert, bis die

aus Zone III langsam vorrückende dunkelrote Zone gerade ausgewaschen war. Sobald das Filtrat Alkohol enthält, ist seine Farbe gelbstichig im Gegensatz zur blauroten Färbung der reinen Chloroformlösung. Das bedeutet aber nicht den Beginn einer neuen Zone: auch am isolierten reinen Hauptfarbstoff beobachtet man, daß er sich in den Alkoholen mit gelbroter, in den meisten anderen Lösungsmitteln mit blauroter Farbe löst. Aus der Lösung schieden sich nach dem Einengen braunrote Kristalle ab.

Die Zone III ist jetzt etwas auseinandergezogen; man kann hauptsächlich 3 diffus ineinanderfließende Zonen erkennen:

Zone IIIc Grünbraun (oben)
Zone IIIb Violettbraun
Zone IIIa Gelbrot (unten).

Alle drei Zonen enthalten noch Hauptfarbstoff, der aber durch Elution nicht mehr von den anderen getrennt werden kann. Deshalb wurden die 3 Zonen getrennt mit Alkohol am Heißextraktor extrahiert. Aus Zone IIIa kristallisierte gleich aus der Alkohollösung ein hellroter Nebenfarbstoff. Aus IIIb und IIIc erhielten wir nur beim Einengen der Alkohollösung ein braunviolettes und ein grünes Pulver, die nochmal in Chloroform gelöst der Chromatografie und Extraktion unterworfen wurden. Auch danach erhielten wir nur amorphe Substanzen, eine violette vom Schmelzpunkt 250—260 ° und eine grüne vom Schmelzpunkt 247—255 °, nach Sintern bei 225 °.

Der Hauptfarbstoff.

Um ganz reinen Hauptfarbstoff für die Analyse zu bekommen, haben wir mit dem 1. Kristallat die Chromatografie dreimal wiederholt, schon nach dem ersten Mal war es eine einheitliche Zone. Aus Benzol-Methanol (10:1) wurde immer dazwischen umkristallisiert. Das letzte Kristallisat wurde dann in zwei Teile geteilt und der erste aus Dioxan, der zweite aus Methylenchlorid umkristallisiert.

Elementaranalysen:
(Alle Präparate bei 110 ° i. V. über P_2O_5 getrocknet).

Aus Dioxan:

4,945 mg Subst. 14,235 mg CO_2, 2,18 mg H_2O, C 77,96 H 5,06 % (6 % Gew. Verl.)

Aus Methylenchlorid:

5,246 mg Subst. 14,995 mg CO_2, 2,37 mg H_2O, C 78,50 H 4,94 % (kein Gew. Verl.)

3 Präparate (nur durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt) (1. bei 90 ° i. H. V., 2 und 3. bei 110 ° i. V. getr.):

1.) 4,701 mg Subst. 13,42 mg CO_2, 2,20 mg H_2O C 77,87 H 5,23
2.) 4,395 mg Subst. 12,505 mg CO_2, 2,09 mg H_2O C 77,79 H 5,37
3.) 4,293 mg Subst. 12,230 mg CO_2, 2,06 mg H_2O C 78,02 H 5,39

Berechnete Werte: $C_{31}H_{24}O_6$ C = 78,15 H = 5,04
$C_{31}H_{26}O_6$ C = 77,82 H = 5,48
$C_{32}H_{24}O_6$ C = 78,66 H = 4,96

Aus Chloroformlösung kristallisiert eine Verbindung mit einem Mol Kristallchloroform: (bei gewöhnl. Temp. über Paraffin getr.)

4,235 mg Subst. 10,100 mg CO_2, 1,73 mg H_2O C 65,04 H 4,57

Berechnete Werte: $C_{31}H_{24}O_6 \cdot CHCl_3$ C = 64,46 H = 4,23
$C_{31}H_{26}O_6 \cdot CHCl_3$ C = 64,21 H = 4,55
$C_{32}H_{24}O_6 \cdot CHCl_3$ C = 64,80 H = 4,46

Darstellung des Hauptfarbstoffchlorhydrats.

Der Farbstoff wurde unter Erwärmen in methylalkoholischer Salzsäure gelöst. Nach kurzer Zeit kristallisierten watteartig verfilzte Nadeln, die bis 350 ° nicht schmelzen, aber beim Erhitzen sich langsam nach Braunschwarz färben. Die Mutterlauge gab mit Fehling'scher Lösung auch beim Kochen keine Abscheidung von Kupferoxydul.

Beim Trocknen bei 110 ° i. V. verlor die Substanz etwa 6 % an Gewicht und ist dann konstant aber etwas dunkler gefärbt.

3,893 mg Subst. 10,080 mg CO_2, 1,75 mg H_2O C 71,61 H 5,10 Cl 7,01
4,162 mg Subst. 11,015 mg CO_2, 1,94 mg H_2O C 72,18 H 5,27
4,233 mg Subst. 1,20 mg AgCl.

Beim Trocknen i. H. V. bei 20 ° über P_2O_5 verliert es auch etwa 6 %.

4,122 mg Subst. 10,785 mg CO_2, 1,98 mg H_2O C 71,33 H 5,38 Cl 6,52
4,062 mg Subst. 1,07 mg AgCl.

Berechnete Werte: $C_{31}H_{24}O_6 \cdot HCl$ C = 72,56 H = 4,91 Cl = 6,92
$C_{31}H_{26}O_6 \cdot HCl$ C = 72,13 H = 5,28 Cl = 6,88
$C_{32}H_{24}O_6 \cdot HCl$ C = 73,18 H = 4,82 Cl = 6,81

Darstellung des Hauptfarbstoffperchlorats.

Der Farbstoff wurde nach der Vorschrift von Brockmann in Chloroform-Methanol (2:1) gelöst und mit 20 % Perchlorsäure durchgeschüttelt. Dabei fiel das Perchlorat in watteartigen Nädelchen aus, dann wurde filtriert und mit sehr wenig Wasser nachgewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol schmolz die Substanz bei 277 °.

(getr. bei 120 ° i. V.)

4,484 mg Subst. 10,380 CO_2, 1,845 H_2O C 63,11 H 4,61
3,230 mg Subst. 0,75 mg AgCl Cl 5,76

Ber.: $C_{31}H_{24}O_5 \cdot HClO_4 \cdot H_2O$ C = 62,55 H = 4,57 Cl = 5,97
$C_{31}H_{26}O_5 \cdot HClO_4 \cdot H_2O$ C = 62,34 H = 4,89 Cl = 5,95
$C_{32}H_{24}O_5 \cdot HClO_4 \cdot H_2O$ C = 63,29 H = 4,48 Cl = 5,85

Der hellrote Nebenfarbstoff.

Schon aus der Alkohollösung kristallisiert beim Extrahieren der

Zone IIIa der hellrote Nebenfarbstoff, ist aber noch mit Hauptfarbstoff und anderen Nebenfarbstoffen verunreinigt. Wir haben das Kristallisat erst mit Chloroform, dann mit Dioxan am Heißextraktor je einen Tag extrahiert, bis die Lösung farblos ablief. Zur weiteren Reinigung haben wir dann den Rückstand mit methylalkoholischer Salzsäure gekocht und in das Chlorid übergeführt. Dieses haben wir aus salzsäurehaltigem Methanol umkristallisiert. Es sind hellgelbe, mikroskopische Prismen, die bei 295 ° unter Aufblühen schmelzen.

Elementaranalyse (bei 20 ° i. H.V. getr.):
4,531 mg Subst. 10,030 mg CO_2, 2,08 mg H_2O C 66,37 H 5,13
5,854 mg Subst. 1,64 mg AgCl Cl 6,94 %
Ber.: $C_{28}H_{20}O_5 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ C = 66,05 H = 4,95 Cl = 6,96
$C_{35}H_{26}O_6 \cdot HCl$ (578,7) C = 72,6 H = 4,70 Cl = 6,13

Die Mutterlauge des Chlorhydrats reduziert Fehling'sche Lösung nicht.

Der Farbstoff wurde aus dem Chlorhydrat mit alkoholischem Lithiumhydroxyd frei gemacht, da LiCl in Alkohol leicht löslich ist. Etwa 50 mg wurden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 2 ccm filtriertem 4 % alkoholischem Lithiumhydroxyd kurz erwärmt. Beim Abkühlen schieden sich hellrote Rhomboeder aus der orangeroten Lösung ab, die ab 220° ihre rote Farbe verlieren und bei 270 bis 280 ° zu einer klebrigen, braunschwarzen Masse zusammenschmelzen. Sie wurden zur Beseitigung letzter organischer Reste mehrmals mit Wasser ausgewaschen.
Analyse (getr. bei 110 ° i. V., wobei die Farbe dunkler wird und ein Gewichtsverlust von 5 % eintritt):
4,236 mg Subst. 11,060 mg CO_2, 1,95 mg H_2O C 71,20 H 5,15
Ber.: $C_{28}H_{20}O_5 \cdot 2H_2O$ (472) C = 71,18 H = 5,13
$C_{35}H_{26}O_6 \cdot 2H_2O$ (578,2) C = 74,3 H = 5,2

Der so gewonnene Farbstoff wurde aus Methylenchlorid umkristallisiert, dabei steigt der Schmelzpunkt auf 288 °
Analyse (getr. bei 120 ° i. H. V. 7 % Gewichtsverlust):
5,068 mg Subst. 14,365 mg CO_2, 2,010 H_2O C77,30 H 4,43
Nebenfarbstoffpräparat, das nicht über das Chlorhydrat gereinigt, sondern nur aus Alkohol umskristallisiert war, gab bei der Analyse folgende Werte (getr. bei 120 ° i. V.):
4,367 mg Subst. 12,315 mg CO_2, 1,93 mg H_2O, C 76,91 H 4,95
Ber. für $C_{28}H_{20}O_5$ (436) C = 77,06 H = 4,58
$C_{35}H_{26}O_6$ (542,2) C = 77,46 H = 4,83

Es ist wahrscheinlich, daß auch beim Nebenfarbstoff der zu niedere C-Gehalt und zu hohe H-Gehalt des aus Alkohol gewonnenen Produkts auf Lösungsmitteladsorption beruht.

Nebenfarbstoffperchlorat.

Das Nebenfarbstoffperchlorat wurde analog dem des Hauptfarbstoffs hergestellt. Es kristallisierte in feinen organebraunen Nadeln, die bei 290° zu einer braunen, harzigen Masse zusammenschmolzen.
Analyse (getr. bei 50° i. H.V. ungefähr 4 % Gewichtsverlust):
4,220 mg Subst. 10,085 mg CO_2, 1,630 mg H_2O C = 65,17 H = 4,32
6,828 mg Subst. 1,540 mg AgCl Cl = 5,58
Ber. für $C_{28}H_{20}O_5 \cdot HClO_4$ (536,7) C = 62,61 H = 3,94 Cl = 6,61
Ber. für $C_{35}H_{26}O_6 \cdot HClO_4$ (642,7) C = 65,34 H = 4,23 Cl = 5,52

Hydrierung des Hauptfarbstoffs.

20 mg Hauptfarbstoff wurden in einer Mikrohydrierapparatur, deren Gesamtvolumen 32 ccm ausmacht, in 6 ccm stabilisiertem Eisessig mit 20 mg Platinoxydkatalysator, der vor Farbstoffzugabe mit Wasserstoff gesättigt wurde, hydriert. Nach zwei Stunden trat Entfärbung der Lösung ein und bald konnte man weiße Nädelchen in der Lösung sehen.

	abgeles. Vol.	Temp.	Barometerstd.	Temp. (Bar.)	reduz. Volumen Gefäßwert-Eisessig Vol. eingerechnet
Anfang	9,65 ccm	20°	721 mm	23,8°	31,49 ccm
Entfärbung:	6,70 ccm	20,1°	721 mm	23,8°	28,87 ccm
Ende	1,45 ccm	20,5°	713,2 mm	24,7°	24,08 ccm

Nach Aufnahme von 7,41 ccm (red.) wird kein weiterer Wasserstoff aufgenommen, für das Molekulargewicht des Farbstoffs 488 entspricht das 8 Mol Wasserstoff. Auch die Halbmikrohydrierung mit 0,1 g Farbstoff kam zu demselben Ergebnis. Es wurden mit vorher gesättigtem Platinoxydkatalysator bei einem Gefäßwert von 110 Kubikzentimeter in 20 ccm stabilisiertem Eisessig 39,3 ccm (reduz.) aufgenommen, was annähernd 8 Mol entspricht (Ber. für Mol.-Gew. 488 = 36,7 ccm). Nimmt man den niedereren Wert für das Drachenblut an ($C_{31}H_{26}O_5$, 478 M.-G.), so beträgt die Wasserstoffaufnahme 7,8 Mol. Das Hydrierungsprodukt wurde gleich in Wasser einfiltriert, um es vom Katalysator zu befreien, da es sonst sofort an der Luft oxydiert. Dabei fielen in der Lösung weiße Flocken aus, die sich aus Benzol umkristallisieren ließen (unter Luftabschluß) und dann bei 245° schmolzen.

Reduzierende Acetylierung.

a) Mit Zinkstaub in Essigsäureanhydrid mit Natriumacetat.

0,1 g Farbstoff wurden mit 0,1 g Natriumacetat (entwässert) und 800 mg Zinkstaub in 10 ccm Essigsäureanhydrid mit etwas Eisessig acht Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach zwei Stunden ist die Lösung ganz schwach gelb gefärbt, wird aber jedesmal sofort wie-

der orangerot, wenn man mit dem Erhitzen aufhört, d. h. wenn die Wasserstoffentwicklung aufhört. Die hellgelbe Lösung wurde gleich heiß in Wasser einfiltriert; in Wasser schieden sich gleich gelbbräunliche Flocken ab. Diese lösen sich in heißem Methanol und scheiden sich in der Kälte pulvrig ab. Die Substanz wurde in Essigester aufgenommen und an Aluminumoxyd chromatografiert. Oben bildet sich eine schmale rote Zone (wahrscheinlich Farbstoff) aus, dann folgt eine unter der Analysenlampe gelbe Zone. Direkt ins Filtrat geht eine stark fluoreszierende Substanz. Beim Einengen konnte nichts Kristallisiertes erhalten werden; nach dem Eindampfen bleibt eine gelbe, glasige Masse zurück. Mit Eisessig angerieben, wird die Substanz rotbraun. Um den Farbstoff zurückzugewinnen, wurde die Masse in $CHCl_3$ gelöst und zur Zerlegung des Acetats mit Natronlauge durchgeschüttelt. Der Rückstand der Chloroformlösung ließ sich weder aus $CHCl_3$ noch aus Alkohol oder Methylenchlorid kristallisieren.

b) Mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid und Keten.

Reinere Substanz und bessere Ausbeute erhielten wir bei der Acetylierung mit Keten. 0,15 g Hauptfarbstoff wurden mit 1 g Zinkstaub und 5 ccm Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure eine Stunde erhitzt, bis die erst dunkelrotbraune Lösung hellgelb geworden war. Dann wurde 20 Minuten lang Keten eingeleitet. Die heiße Lösung wurde sofort in Wasser eingegossen, da fiel wieder der gelbliche Körper in Flocken aus. Beim Filtrieren blieb dieser mit dem Zink auf dem Filter und wurde mit Wasser gewaschen. Der Rückstand (Zinkstaub und die Flocken) wurden drei Stunden mit Äther extrahiert. Der Äther wurde im Vakuum entfernt, der gelbe Rückstand mit Petroläther durchgerieben und so von Schmieren befreit. Die Substanz ist nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol weiß, schmilzt bei 235°, nach Dunklerfärben bei 200 °, wird aber nach längerem Stehen an der Luft wieder gelb.

Ozonspaltung.

0,2 g Hauptfarbstoff wurden in 150 ccm über P_2O_5 getrocknetem und destilliertem Methylenchlorid gelöst und etwa eine halbe Stunde Ozon durchgeleitet. Nach zehn Minuten war die Lösung hellgelb und die angeschlossene Kaliumjodstärkelösung blau. Benutzt man ein Ozonisiergefäß mit sehr weitem Einleitungsrohr, so wird zwar auch die K. J.-Stärkelösung nach zehn Minuten gebläut, aber die Farbstofflösung wird erst nach einer halben Stunde gelb. Trotzdem wurde eine halbe Stunde eingeleitet, bis über der K. J.-Stärkelösung weiße Dämpfe auftraten. Das Methylenchlorid wurde bei 25 ° im Vakuum abgedampft.

Einmal wurde der gelbe Rückstand mit Eisessig aufgenommen, 400 mg Zinkstaub zugegeben und nach zehn Minuten Erwärmen die rotbraune Lösung mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit salzsaurer Dinitrophenylhydrazinlösung (heiß gesättigt) gefällt. Nach 1½ Tagen schieden sich schöne gelbe Blättchen ab, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther und aus Alkohol bei 147 ° schmolzen. Die nicht übergegangene Fraktion wurde mit Soda neutralisiert und mit Äther extrahiert. Der nach Abdampfen der Ätherlösung braune Rückstand wurde im Exziccator über Ätzkali von noch anhaftendem Eisessig befreit, mit Alkohol angerieben und der unlösliche Teil abgetrennt. Dieser ergab beim Umlösen aus Alkohol ein rotoranges Pulver, das sich ab 195 ° schwarz färbte und bei 215 ° durchschmolz.

Ein anderes Mal wurde das Ozonid nur mit Wasser und etwas Platin zur Zerstörung des entstehenden Wasserstoffsuperoxyds erwärmt, um Produkte, die vielleicht aus Eisessig durch Reduktion entstehen könnten, auszuschalten. Bei der Wasserdampfdestillation, die durchgeführt wurde bis 100 ccm Wasser übergegangen waren, entstand beim Fällen mit salzsaurer D. N.-Phenylhydrazinlösung ein anderes Produkt, das gelbe Kristalle bildete, die aus Nitromethan umkristallisiert, bei 325 ° schmolzen. Beim Wasserdampfdestillieren färbt sich der wasserunlösliche Rückstand rot. Er wurde abfiltriert, aus Essigester chromatografiert, wo er sich in Farbe und Eluierbarkeit wie Hauptfarbstoff verhielt und aus Methylenchlorid dreimal umkristallisiert (Schmp. 305 °).

Analyse (bei 110 ° i. V. getr. über P_2O_5):

3,932 mg Subst.	10,785 mg CO_2, 1,87 mg H_2O	C = 74,81	H = 5,06
Ber. für $C_{25}H_{20}O_5$ (400,2)		C = 74,96	H = 5,64
$C_{30}H_{24}O_6$ (480,2)		C = 74,96	H = 5,64

Die Chromatografie gab noch etwas gelben Vorlauf, der nicht kristallisierte, und es blieb eine bräunliche Zone oben fest adsorbiert. Aus dem Filtrat des roten Rückstands konnten bei der Extraktion mit Äther nur Spuren einer nicht kristallisierten gelben Substanz erhalten werden.

Abbau des Hauptfarbstoffs durch Alkalische Hydrolyse.

a) 0,1 g Farbstoff wurde in 50 ccm methylalkoholischer Kalilauge zwei Stunden im Stickstoffstrom gekocht, dann mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat konnten wir mit D. N.-Phenylhydrazon kein Keton oder Aldehyd nachweisen. Der nicht destillierte Anteil wurde angesäuert und mit Äther extrahiert, der Rückstand mehrmals aus Wasser umkristallisiert.

Schmelzpunkt 122 °, Mischschmelzpunkt mit Benzoesäure 121 °.

b) 0,1 g Farbstoff wurde mit gesättigter, methanolischer Kali-

lauge im Einschlußrohr eine Stunde auf 120 ° erhitzt. Die Farbe des größtenteils ungelösten Farbstoffs geht in Orangebraun über. Es wurde filtriert und im Filtrat mit D. N.-Phenylhydrazon auf Aldehyde oder Ketone geprüft. Aus dem Rückstand scheidet sich beim Lösen in absolutem Alkohol ein weißer Niederschlag ab, der beim Ansäuern ein Gas abgab, das mit Barytwasser als CO_2 identifiziert wurde. Der Niederschlag war demnach Kaliumcarbonat. Aus dem absoluten Alkohol konnten wir nichts kristallisieren.

c) 0,5 g Farbstoff wurden mit 20 ccm 10 % methanolischen Lithiumhydroxyd (es ist nicht das ganze LiOH löslich) drei Stunden im Einschlußrohr im Schüttelofen auf 120 ° erhitzt. Danach sah man noch viel roten Rückstand. Deshalb wurde nochmal drei Stunden auf 150 ° erhitzt. Beim Erhitzen auf 180 ° springt jedesmal das Rohr. Deshalb muß, trotzdem noch roter Rückstand da ist, mit dem Erhitzen aufgehört werden. Vom braunen amorphen Rückstand wurde filtriert und der Alkohol weitgehend im Vakuum entfernt; dann wurde mit Wasser aufgenommen und alkalisch mit CO_2 neutralisiert und mit Schwefelsäure angesäuert, mit Äther extrahiert. Die neutrale Fraktion aus dem alkalischen Extrakt wurde mit Alkohol aufgenommen und mit salzsaurer D. N.-Phenylhydrazinlösung versetzt. Dabei schieden sich gelbe Kristalle aus, die zunächst bei 142 ° schmolzen. Sie wurden aus Essigester an Aluminiumoxyd chromatografiert. Es zeigten sich drei Zonen; eine gelbe rückt direkt vor, aus ihr wurde nach Umkristallisieren aus Alkohol (mit einem Tropfen HCl, um etwa anhaftende Spuren Aluminiumoxyd zu beseitigen) gelbe Prismen erhalten, die bei 152 ° schmolzen.

Stickstoffanalyse:

2,454 mg Subst. 0,505 ccm (23 °) (756 mm) reduziert auf 0 ° und 760 mm 0,4633 ccm N 23,60

Vielleicht handelt es sich um das Derivat des Propionaldehyds:

Fp = 156 °, N 23,53 %

Aus der phenolischen Fraktion (CO_2 angesäuerte Lösung, Ätherextrakt) erhielten wir nur braune Schmieren. Aus der sauren Fraktion konnten wir aus Wasser Benzoesäure kristallisieren, deren Identität durch Mischschmelzpunkt festgestellt wurde.

Abbau des Hauptfarbstoffs mit H_2O_2 in alkoholischer Kalilauge.

0,5 g Hauptfarbstoff wurden in 30 ccm alkoholischer Kalilauge unter Erwärmen teilweise gelöst und nach dem Abkühlen 15 ccm 30 % Wasserstoffsuperoxyd zugegeben. Nach 12 Stunden war der Farbstoff abgebaut und die Lösung gelb geworden. Mit etwas Platin wurde der Rest Wasserstoffsuperoxyd zerstört. Der Alkohol wurde im Vakuum weitgehend verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen.

a) Anteil der Benzoesäure an den Abbauprodukten.

Die wässrige Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert, dann der Äther im Vakuum entfernt. Ausgegangen von 1 g Farbstoff erhielten wir insgesamt 0,7321 g Abbauprodukte. Die ganze Menge wurde im Vakuum der Destillation unterworfen, wobei ein Teil sublimierte (0,1194 g) und ein weiterer bei 150 ° destillierte (0,0681 g), die beide nach Umkristallisieren mit Benzoesäure keine Schmelzpunktsdepression zeigten und deren Äquivalenztitration das Molekulargewicht 121,8 zeigten.

Titration:

Einwage: 0,111g Subst. Verbr.: 9,1 ccm n/10 Kalilauge. Mol.-G.: 121,8.

Der Anteil von 0,1875 g Benzoesäure an 0,7324 g abgebauter Substanz entspricht 1 Mol Benzoesäure für das Farbstoffmolekulargewicht 488.

b) Trennung der wässrigen Reaktionslösung in neutrale phenolische und saure Bestandteile und Isolierung der Reaktionsprodukte.

I. Neutrale Fraktion:

Die alkalische Lösung wurde direkt mit Äther extrahiert. Nach Eindampfen des Äthers hinterbleibt eine braune Schmiere, die auch keine kristallisierbaren D. N.-Phenylhydrazone gab und meistens aus nicht ganz umgesetztem Farbstoff besteht.

II. Phenolische Fraktion:

Dann wurde in die alkalische Lösung so lange CO_2 eingeleitet, bis sie Lackmus-neutral ist und wieder mit Äther extrahiert. Beim Einengen der Ätherlösung schieden sich schon gelbe, bis gelbbraune Kristalle ab, besser, wenn man vor dem Einengen etwas Alkohol zugab. Diese noch unreine Substanz schmilzt bei 249-250 °, nachdem sie bei 145-160 ° gesintert und bei 170-180 ° wieder festgeworden war. Mit Chloroform konnten wir die niederschmelzende Verunreinigung, die nicht bei jeder Aufarbeitung auftrat, herauslösen (die hochschmelzende Substanz war in Chloroform schwer löslich).

Die so gereinigte Substanz schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol bei 253 °.

Analysen:

1. (getr. bei 120 ° i. V. über P_2O_5, ungefähr 10 % Abnahme).
   4,255 mg Subst. 11,345 mg CO_2, 2,99 mg H_2O C 72,71 H 5,22
2. (getr. bei 100 ° i. H.V. 1,83 % Gewichtsverlust).
   5,02 mg Subst. 13,355 mg CO_2, 2,320 mg H_2O C 72,54 H 5,17
3. (getr. bei 100-120 ° i. V. über P_2O_5, 7 % Abnahme).
   4,183 mg Subst. 10,995 mg CO_2, 1,92 mg H_2O C 71,69 H 5,14
   (Diese Substanz enthielt 1 Mol Kristallalkohol.)

Ber. für $C_{26}H_{22}O_6$ C 72,55 H 5,01
Ber. für $C_{25}H_{22}O_6$ C 71,78 H 5,26

Diese Substanz zeigt die für phenolische Gruppen bei den Flavonen und für die enolische Gruppe beim Toxicarol typische Grünfärbung mit alkoholischer Eisenchloridlösung. Außerdem löst sie sich auch wie Phenole in wässriger Lauge und fällt beim Ansäuern wieder aus. Da diese Erscheinung auch bei -Laktonen auftritt, die mit Lauge aufgespalten werden und mit Säure das Lakton zurückbilden, haben wir die Laktontitration versucht.

Laktontitration:

20,7 mg des „Phenols 253" wurden bei 120 ° i.V. getrocknet (1,7 mg Abnahme) und davon 18,4 mg in 2 ccm methanolischer KOH und 4 ccm Methanol unter Stickstoff zwei Stunden gekocht, mit 2 ccm Methanol wurde der Kühler nachgespült. Titer der KOH: 0,0946, Verbrauch: 1,99 ccm 1/10n-HCl. Es konnte also keine Laktongruppierung nachgewiesen werden. Das Phenol wurde zurückgewonnen.

Molekulargewichtsbestimmung des Phenols nach Rast.

Phenol (getr. bei 120 ° i. V.)
0,232 mg Subst. 3,210 mg Campher t = 6,6 Mol.-G. 440
für $C_{26}H_{22}O_6$ Mol.-G. 430

Acetylieren des Phenols 253 ° mit Essigsäureanhydrid.

20 mg wurden mit 3 ccm destilliertem Essigsäureanhydrid eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 10 Minuten ging alles in Lösung. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich Kristalle ab, die nach dem Umkristllisieren aus absolutem Alkohol bei 250 ° schmolzen und im Mischschmelzpunkt mit reinem Phenol 253 ° bei 251 ° schmolzen.

Acetylieren mit Acetylchlorid und Pyridin.

19 mg Phenol 253 ° wurden in 5 ccm Pyridin gelöst und 2 ccm Acetylchlorid, mit 2 ccm Chloroform verdünnt, zugegeben. Es tritt heftige Reaktion ein und zunächst erstarrt alles zu einer weißen Masse. Nach sechs Stunden Stehen ist es eine braune Flüssigkeit geworden. Sie wurde in 2n-Schwefelsäure eingegossen, wo sich ein gelbes Öl abschied. Die Säure wurde abgegossen, das Öl kristallisierte nach Anreiben mit absolutem Alkohol in Blättchen, die nach zweimaligem Umkristallisieren bei 190 ° schmolzen. Die Substanz scheint aus der Luft Kristallwasser aufzunehmen.

Analyse (bei 100 ° i.V. über P_2O_5 getr., Abnahme ungefähr 0,8 %:)
3,615 mg Subst. 8,920 mg CO_2, 1,73 mg H_2O C 67,40 H 5,35
Berechnet für: $C_{26}H_{22}O_6 \cdot (CH_2CO)_2 \cdot H_2O$ C 67,66 H 5,30
Berechnet für: $C_{25}H_{22}O_6 \cdot (CH_2CO) \cdot H_2O$ C 67,78 H 5,43
Berechnet für: $C_{25}H_{22}O_6 \cdot (CH_2CO)_2 \cdot H_2O$ C 66,92 H 5,38

Methylieren mit Diazomethan.

20 mg Phenol 253 [0] wurden mit einem Überschuß ätherischer Diazomethanlösung eine Nacht stehen gelassen. Schon nach wenigen Minuten hatten sich fast weiße Nadeln abgeschieden und etwas Stickstoffentwicklung trat ein. Nach einer Nacht im Eisschrank wurde abgesaugt und aus absolutem Alkohol, in dem die Nadeln, im Gegensatz zu Phenol 253, schwer löslich waren, wurde umkristallisiert. Der Schmelzpunkt betrug 235 [0]. Aber die Analyse ergab keinen Wert, der der Zunahme einer oder zweier CH_2-Gruppen entsprochen hätte, auch die Methoxylbestimmung gab einen zu niederen CH_3O-Wert.

Analyse (bei 120 [0] i. V. über P_2O_5 getr.):

3,951 mg Subst.	10,450 mg CO_2, 1,87 mg H_2O	C 72,16	H 5,28
	Ber. für $C_{27}H_{24}O_6$	C 72,97	H 5,40
	„ „ $C_{26}H_{24}O_6$	C 72,22	H 5,55

Methoxylbestimmung (getr. bei 120 [0] i.V. über P_2O_5):

1.) 3,810 mg Subst. Verbrauch 0,72 ccm Titer: 0,0289 2,82 % CH_3O

2.) 4,227 mg Subst. Verbrauch 0,86 ccm Titer: 0,0289 3,04 % CH_3O

Dem Molekulargewicht 430 würden bei einer CH_3O-Gruppe entsprechen 7,2 %

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat.

20 mg Phenol 253 wurden mit 30 % alkoholischer Kalilauge und 12 mg Hydroxylaminchlorhydrat und 14 mg Natriumacetat (p.a. wasserfrei) dazugegeben und zwei Stunden auf 50—60 [0] erwärmt. Nach einer Nacht schieden sich gelbe Nadeln ab, die aus Alkohol umkristallisiert bei 253 [0] schmolzen und mit Phenol 253 keine Schmelzpunktsdepression gaben. Die Stickstoffbestimmung war negativ.

Einwirkung von Hydroxylamin [20]).

20 mg Phenol 253 wurden in Pyridin gelöst und mit 5 ccm einer alkoholischen Hydroxylaminlösung und einem Tropfen Natronlauge versetzt und eine Stunde unter Rückfluß im Stickstoffstrom gekocht. Dann wurde mit Benzol aufgenommen und durch Wasserzusatz entmischt und gewaschen. Aus Benzol erhielten wir farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 230 [0], deren Analyse aber auch keinen Stickstoff aufwies.

Einwirkung von Alkali.

20 mg Phenol 253 wurden mit 230 % alkoholischer Kalilauge 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann wurde der Alkohol weitgehend entfernt, mit Wasser aufgenommen, angesäuert und mit Äther extrahiert. Der nach dem Eindampfen gebliebene Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert, der Schmelzpunkt betrug 250 [0], der Mischschmelzpunkt mit Phenol 253 betrug 250—251 [0].

III. Saure Fraktion.

Die neutrale Reaktionslösung wurde dann mit Schwefelsäure kongosauer gemacht und mit Äther extrahiert. Nach Eindunsten des Äthers hinterblieb ein braunes Öl, das nach kurzer Zeit Kristallansätze zeigte. Wir nahmen mit absolutem Alkohol auf, wobei sich weiße Kristalle abschieden, die sich aus absolutem Alkohol umkristallisieren ließen und nach fünfmaligem Umkristallisieren bei 164° schmolzen. Manchmal war diese Säure stark duch Phenol 253 verunreinigt, verschiedentlich war sie gar nicht aufgetreten.

Analyse: (Zur Analyse konnten nur zwei Präparate aus zwei verschiedenen Aufarbeitungen verwendet werden, da durch das Umkristallisieren großer Substanzverlust auftrat; von diesen schmolz das eine bei 162° und war nicht ganz rein.) (getr. bei 60° i.V. über P_2O_5).

4,423 mg Subst., 10,790 mg CO_2, 2,11 mg H_2O C 67,48 H 5,41
(-0,062 mg Rückstand)

Ber. für $C_{10}H_{10}O_3$ C 67,41 H 5,62

Titration zur Äquivalentgewichtsbestimmung.

13,9 mg Substanz wurden mit 2 ccm 1/10n Natronlauge versetzt und mit Salzsäure (Titer 0,07935) zurücktitriert. Verbrauch: 1,5 ccm. Das entspricht einem Äquivalentgewicht von 172.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_3$ Mol.-Gew. 178.

Aus der braunen Mutterlauge konnten wir nach wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser weiße Blättchen erhalten, die mit Benzoesäure keine Schmelzpunktsdepression gaben. In dem Wasser unlöslich blieb ein gelbbraunes Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen war. Da die Abtrennung der Benzoesäure durch das Kristallisieren aus Wasser sich als ungünstig erwies, weil auch das gelbe Öl in der Hitze mitfiltriert wurde und in der Kälte auf dem Filter blieb, haben wir versucht, durch Chromatografie die Benzoesäure und die Begleitstoffe zu trennen und dadurch zu reinigen. Wir haben an Aktivkohle adsorbiert und mit Essigester eluiert und die Eluate in 5 Teile à 20 ccm getrennt. Aber die 5 Fraktionen zeigten alle einen niedereren Schmelzpunkt wie Benzoesäure, von 110° (1. Eluat), 118°, 116°, 115°, 116° und waren gelblich gefärbt. Dann haben wie die Trennung durch fraktionierte Destillation versucht.

Bei 100° sublimiert ein Teil Benzoesäure, der aber auch noch mit einer anderen Säure verunreinigt ist, da der Schmelzpunkt 115° beträgt. Bei 150° destilliert auch noch etwas Benzoesäure, auch unrein. Auch die Äquivalenttitrationen geben zu niedere Werte.

1.) 0,0612 g Subst. Verbr. 9,8 ccm 1/10n-NaOH Äqu.G. 129
2.) 0,1194 g Subst. Verbr. 4,6 ccm 1/10n-NaOH Äqu.G. 133

Bei 150—170° geht ein weiterer Teil Säure über, der bei 128—129°

schmilzt und dessen Äquivalentgewicht 188 betrug. Zur Analyse war es zu wenig.

1.) 0,0631 g Subst. Verbr. 3,36 ccm 1/10n-NaOH Äqu.G. 188

Bei der Hochvakuumdestillation des Rückstands wurde eine Säure, die sicher auch nicht rein ist, mit dem Äquivalentgewicht 331 (366) gefunden.

1.) 0,059 g Subst. Verbr. 1,61 ccm 1/10n-NaOH Äqu.G. 366

2.) 0,0421 g Subst. Verbr. 1,27 ccm 1/10n-NaOH Äqu.G. 331

Andere Abbauversuche mit Hauptfarbstoff.

Chromsäureoxydation (Butenandt, Ann. 495, 204).

0,1 g Hauptfarbstoff wurde in 15 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0,2 g Chromsäureanhydrid in 7 ccm Eisessig und 2 ccm Wasser versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde angesäuert und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Soda ausgeschüttelt, und dann die Sodalösung angesäuert und wieder ausgeäthert. Nach Einengen schieden sich weiße Blättchen ab, die aus Wasser umkristallisiert mit Benzoesäure keine Schmelzpunktsdepression gaben. Die neutrale Fraktion enthielt fast keine Substanz.

Peressigsäureoxydation.

0,4 g Hauptfarbstoff wurden 24 Stunden mit Peressigsäure (Darstellung nach Grundmann, Ber. 69) stehen gelassen. Die Lösung wurde dann im Vakuum zur Tockne eingedampft und im Exsiccator über Ätzkali die letzten Spuren Eisessig entfernt. Dann wurde mit Äther aufgenommen und mit Soda und Lauge ausgeschüttelt und so in eine neutrale, phenolische und saure Fraktion geteilt. Aber nur aus der sauren Fraktion konnten durch Vakuumdestillation und Umkristallisieren aus Wasser Kristalle erhalten werden, die mit Benzoesäure keine Schmelzpunktsdepression gaben.

Oxydation mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd in Eisessig.

0,1 g Farbstoff wurden in 3 ccm Eisessig gelöst, dazu ein Gemisch von 2 ccm Eisessig und 2 ccm Perhydrol und 6 Tropfen Salpetersäure gegeben und drei Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Dann war die Lösung entfärbt. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit Petroläther ausgezogen. Nach dem Eindampfen hinterblieben wenig schlecht ausgebildete Kristalle, die bei 117° schmolzen und mit Eisenchlorid den für Benzoesäure typischen gelblichen Niederschlag gaben.

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Äther.

100 mg Farbstoff wurden mit 20 ccm Äther, mit dem 30 ccm Perhydrol extrahiert waren, eine Nacht stehen gelassen. Die erst schwach rosa gefärbte Lösung wurde gelb, dann wurde vom nicht umgesetzten Farbstoff filtriert und die Ätherlösung eindunsten

lassen. Es blieb ein gelblicher Rückstand, der aus absolutem Alkohol umgelöst wurde. Es konnten aber keine Kristalle gewonnen werden. Die Substanz färbte sich bei 164° rot und zersetzte sich bei 172°.

Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Borax.

1 g Farbstoff wurde mit 2 g Borax in 40 ccm Methanol mit 20 ccm Perhydrol zwei Tage gekocht. Durch alkalische, neutrale und saure Ätherextraktion wurde in neutrale, phenolische und saure Substanzen getrennt. Beim Kochen wurde, um etwa ein flüchtiges Keton oder Aldehyd aufzufangen, an den Rückflußkühler eine salzsaure D.N.Phenylhydrazinlösung angeschlossen. Darin fielen aber nur schwarze, nicht kristallisierbare Flocken aus. Bei der phenolischen Fraktion fanden wir eine sublimierbare Substanz, die bei 155° schmolz, aber nach der Analyse muß es eine Borsäureverbindung gewesen sein, da sie hauptsächlich Rückstand und nur geringe Mengen CO_2 ergab. An Säure wurde 225,7 mg Ausbeute erhalten. Beim Sublimieren ging zuerst Benzoesäure über (Schmelzp. 122°), dann auch weiße Blättchen, die aber wieder den zu niederen Schmelzpunkt und bei der Titration das zu hohe Äquivalentgewicht aufwiesen. Wir versuchten durch Verreiben mit Petroläther die Benzoesäure herauszuziehen, aber auch die nachträglich aus höher siedendem Petroläther umkristallisierte Säure schmolz bei 118 bis 119°, die Titration ergab ein Äquivalentgewicht von 137 und mit Eisenchlorid entstand eine schwach violette Färbung. Es ist uns nicht gelungen, die andere Säure zu fassen. Ein kleiner Teil Säure war in Petroläther unlöslich, war aber auch sublimierbar und schmolz, aus absolutem Alkohol umkristallisiert, bei 165°. Zur Analyse war zu wenig Substanz vorhanden.

Zink-Alkalispaltung des Farbstoffs in Methanollösung.

0,2 g Farbstoff wurden in 100 ccm Methanol mit 1 g Zinkstaub möglichst gelöst. Dann wurden 10 ccm 20 % Kalilauge zugegeben und zwei Stunden unter Stickstoff gekocht. Allmählich entfärbte sich die Lösung nach hellgelb, aber beim Erkalten trat, trotzdem keine Luft zutreten konnte, wieder Braunfärbung auf. Dann wurde angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Eindampfen erhielten wir nur ein baunes Harz, das etwa 10mal mit Petroläther ausgezogen, an diesen eine sehr geringe Menge einer weißen Substanz abgab, die beim langsamen Eindunsten des Petroläthers in Nadeln kristallisierte und bei 80° unter Baunfärbung schmolz. Das Harz war nach dem Verreiben mit Petroläther pulvrig geworden, konnte aber nicht kristallisiert werden. Schmelzpunkt 160—180°.

Dehydrierung des Farbstoffs mit Palladium.

0,2 g Farbstoff wurden in einem Destillierkölbchen mit 0,2 g Palla-

dium im Metallbad erst auf 170° erhitzt; dabei trat keine Veränderung ein. Erst beim Erhitzen auf 320° und gleichzeitigem Vakuumdestillieren ging etwas gelbliches Öl über, das bald erstarrte und bei 90° schmolz. Wir hatten zum Auffangen flüchtiger Substanzen ein U-Rohr angeschlossen, das wir mit flüssiger Luft kühlten, indem sich bald eine unter 0° erstarrende Flüssigkeit ansammelte, deren Gewicht 0,0322 g ausmachte. Um auf etwa entstandene CO_2 zu prüfen, haben wir an das U-Rohr eine Barytlösung angeschaltet, das vorne abgeschlossene U-Rohr aus der flüssigen Luft genommen und dadurch erwärmen lassen. Es trat aber keine Trübung im Barytwasser auf. Wir haben unten an das U-Rohr ein kleines Röhrchen angeschmolzen, in dem wir die Flüssigkeit auffingen, das wir dann abschneiden und in ein kleines Destillierkölbchen einlegen konnten. Das Destillierkölbchen war so gemacht, daß die übergehende Flüssigkeit in einem Röhrchen aufgefangen wurde und darin gleich zur Analyse gegeben werden konnte. Die Flüssigkeit ging bei einer Badtemperatur von 95—100° über, nachdem bei 88° bereits regelmäßige Blasenentwicklung an der Kappilare, die zur annähernden Siedepunktbestimmung hineingebracht war, aufgetreten war. Ab 110° ging nichts mehr über, obwohl noch etwas Flüssigkeit im Destillationskölbchen war. Die übergegangene Substanz wurde analysiert.

2,27 mg Subst. 7,81 mg CO_2 1,45 mg H_2O C 93,87 H 7,14
Ber. für Benzol: C 92,30 H 7,69

I.

Übersicht über die für den Hauptfarbstoff und seine Anlagerungsprodukte von Brockmann und uns gefundenen Analysenwerte im Vergleich mit denen der möglichen berechneten Formeln.

[(H) = Hesse, (B) = Brockmann, (A) = Alkohol, (D) = Dioxan, (M) = Methylenchlorid.]

	Hauptfarbstoff		H.Farbstoff $CHCl_3$		H.Farbstoff HCl	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$C_{31}H_{24}O_5$	C = 78,15 H = 5,04	(H) (A) C = 78,21 H = 4,95 (H) (D) C = 77,96 H = 5,06	C = 64,46 E = 4,23		C = 72,56 H = 4,91 Cl = 6,92	
$C_{31}H_{26}O_5$	C = 77,82 H = 5,48	(H) (A) C = 77,82 H = 5,48 (H) (A) C = 77,79 H = 5,37	C = 64,21 H = 4,55		C = 72,13 H = 5,28	(H) C = 72,18 H = 5,27 Cl = 7,01 (B)

	Hauptfarbstoff		H Farbstoff $CHCl_3$		H.Farbstoff HCl	
		(H) (A) C = 78,02 H = 5,39			Cl = 6,88	Cl = 6,70 Cl = 6,81
		(B) C = 78,78 H = 5,04		(H)		
	C = 78,66	C = 78,72 H = 5,07	C = 64,80	C = 65,04	C = 73,18	
$C_{32}H_{24}O_5$	H = 4,96	C = 78,48 H = 4,87	H = 4,46	H = 4,57	H = 4,82	(B)
		C = 78,70 H = 4,77			Cl = 6,76	Cl = 6,81 Cl = 6,70
		(H) (M) C = 78,50 H = 4,94				

II.

Übersicht über die für den Hauptfarbstoff und seine Anlagerungsprodukte von Brockmann und uns gefundenen Analysenwerte im Vergleich mit denen der möglichen berechneten Formeln.

[(H) = Hesse, (B) = Brockmann, (A) = Alkohol, (D) = Dioxan, (M) = Methylenchlorid.]

H. Farbst.	$HCl \cdot O_4 \cdot H_2O$		H. Farbstoffdibromid $C_{31}H_{22}O_5Br_2$		Hydrofarbst.	7—8 Mol H_2 mehr
	ber.	gef.	ber.	gef. (B)	ber.	gef.
					(7 Mol)	
	C = 62,55		C = 58,69	C = 58,80	C = 75,92	
$C_{31}H_{24}O_5$	H = 4,57		H = 3,50	H = 3,62	H = 7,81	
	Cl = 5,97		Br = 25,20	Br = 26,02		
					(8 Mol)	
					C = 75,61	
					H = 8,19	
	C = 62,34		C = 58,49		(6 Mol s. o. 7 Mol)	
$C_{31}H_{26}O_5$	H = 4,89		H = 3,80		(7 Mol s.o. 8 Mol)	
	Cl = 5,95		Br = 25,03		(8 Mol)	
					C = 75,31	
					H = 8,05	
		(H)			(7 Mol)	(B)
	C = 63,29	C = 63,11	C = 59,42		C = 76,45	C = 76,30
$C_{32}H_{24}O_5$	H = 4,48	H = 4,61	H = 3,43		H = 7,62	H = 7,89
	Cl = 5,85	Cl = 5,76	Br = 24,70		(8 Mol)	C = 76,41
		(B)			C = 76,64	H = 7,83
		C = 63,38			H = 7,99	C = 76,66
		H = 4,72				H = 7,96
		Cl = 6,07				(H) 8 Mol

Schrifttum.

[1]) Tschirch, Handbuch der Pharmacognosie, III. Band, 1067.
[2]) Tschirch, Handbuch der Pharmacognosie, I. Band.
[3]) Tschirch und Dieterich, Arch. Pharm., 1896, 401.
[4]) Fränkel und David, Biochem. Z., 187, 401 (1927).
[5]) Brockmann und Haase, Ber. 69, 1950.
[6]) Brockmann und Haase, Ber. 70, 1732.
[7]) G. Hesse, Ann. 524, 14.
[8]) Steele, Am. Soc. 44, 1333.
[9]) Karrer, Helv. X., 729, 5.
[10]) Ber 65, 1742.
[11]) Murakami, Z. 1931, II. 2622.
[12]) C. 1934, I. 2135, Brockmann, über Alkannin, Ber. 64, 2068.
[13]) Allen, C. 1930, II. 2679.
[14]) Buthenand, über Ostruthol.
[15]) Grundmann, Ber. 69, 1756.
[16]) Kuhn, Ber. 71, 779.
[17]) Buthenand, Ann. 464.
[18]) Willstädter, Ber. 54, 24.
[19]) Willstädter, Ber. 68, 333 (1935), Ber. 69, 997 (1936).
[20]) Kuhn und Brockmann, B. 66.

Lebenslauf.

Am 30. Juli 1913 wurde ich, Wiltrud K l i n g e l, als Tochter des Versicherungsdirektors Adolf Klingel und seiner Frau Else, geb. Herzog, in München geboren.

Von September 1919 bis April 1923 besuchte ich die Volksschule, von April 1923 bis April 1926 das Mädchenlyceum am St.-Anna-Platz in München, von April 1926 ab das Luisen-Realgymnasium, wo ich im April 1932 die Reifeprüfung bestand. Im gleichen Jahr begann ich in München Chemie zu studieren. Im Sommersemester 1933 studierte ich in Rostock, die folgenden drei Semester in Freiburg, wo ich das I. Verbandsexamen im November 1934 ablegte, die folgenden zwei Semester in Heidelberg, wo ich im April 1936 das II. Verbandsexamen ablegte. Anschließend begann ich mit der Ausführung meiner Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Dozent Dr. G. Hesse, die im Juli 1938 zu Ende geführt wurde.

Druck und Reklame Friedrich Hentschel, Mannhe